

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

THÈSE

PRÉSENTÉE AU

CONCOURS D'AGRÉGATION

DU 15 FÉVRIER 1909

(SECTION DE CHIMIE ET TOXICOLOGIE).

MÉTAUX ALCALINO-TERREUX

(CHIMIE ET TOXICOLOGIE)

PAR M. ED. DEFACQZ,

Docteur ès sciences physiques,

Pharmacien de 1^{re} classe,

Docteur de l'Université de Paris (Pharmacie),

Chef des Travaux pratiques à l'École supérieure de Pharmacie.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

55, Quai des Grands-Augustins.

1909



JUGES DU CONCOURS.

MM. BOUCHARDAT, *Président*.
VILLIERS.
H. GAUTIER.
LEBEAU.
MOUREU.
FAVREL.
FONZES-DIACON.

JUGES SUPPLÉANTS.

MM. GRIMBERT.
GUERBET.
DELÉPINE.
TASSILLY.

SECRÉTAIRE.

M. MUSSON.

CANDIDATS.

MM. BOUGAULT.
COUSIN.
DEFACQZ.
FRANÇOIS.
VALEUR.

MÉTAUX ALCALINO-TERREUX.

INTRODUCTION.

Sous le titre *Métaux alcalino-terreux*, nous n'avons pas l'intention de faire l'histoire et la bibliographie complètes de tout ce qui touche à ce groupement métallique. Des Traités trop récents ont réalisé, pour nous, cette tâche toujours difficile. Nous nous bornerons à un travail d'ensemble où nous grouperons dans chaque Chapitre les trois métaux : calcium, strontium, baryum, dont nous avons entrepris l'étude. Nous laisserons de côté, d'une part, l'histoire chimique des terres rares et, d'autre part, celle du radium. En effet, sans vouloir reproduire toutes les hypothèses qui ont été émises sur leur place dans la classification, ni toutes les discussions passionnées qui en sont résultées, en groupant même toutes leurs propriétés et tous leurs caractères chimiques, on ne peut mieux faire que rapprocher ce groupe de celui des métaux alcalino-terreux.

« Nous avons placé, dit H. Moissan, le groupe des terres rares après la famille des métaux alcalino-terreux; les terres rares dont l'étude est encore incomplète nous présentent deux groupes assez nets : celui du cérium et celui de l'yttrium; en général leurs oxydes sont difficilement réductibles par le charbon au four électrique et ils produisent des carbures qui donnent au contact de l'eau froide un dégagement complexe de carbures d'hydrogène. »

De plus, actuellement, certains savants admettent la trivalence de ces éléments rares dans les protoxydes et la tétravalence dans les peroxydes.

Quant au radium si l'on peut le classer à côté du baryum, parce qu'il s'en rapproche par son poids atomique, par la constitution de son spectre, par l'isomorphisme de son bromure et l'insolubilité de son sulfate, bien qu'il s'en éloigne par certaines propriétés physiques, son histoire chimique est encore trop courte pour qu'on puisse le faire entrer dans un travail d'ensemble du genre de celui-ci.

C'est en 1896 que H. Becquerel reconnut aux combinaisons uraniques, ainsi qu'à l'uranium préparé au four électrique, la propriété d'émettre des radiations qui impressionnaient les plaques photographiques et donnaient à l'air la propriété de conduire l'électricité; ces rayons furent nommés *rayons Becquerel*.

En examinant par un procédé spécial les composés les plus divers, M^{me} Curie en arriva aux conclusions suivantes :

1^o Seuls parmi les éléments connus à cette époque l'uranium et le thorium possèdent cette propriété, c'est-à-dire sont radioactifs. L'intensité du rayonnement émis par leurs combinaisons augmente sensiblement avec le poids du métal qu'elles renferment.

2^o Certains minéraux uranifères possèdent une radioactivité supérieure à celle de l'uranium lui-même; c'est donc qu'ils renferment une ou plusieurs matières très actives et différentes de l'uranium. Et, en effet, quand on soumet à un fractionnement ces minéraux on constate que le pouvoir radioactif se localise autour des trois métaux : bismuth (polonium); fer (actinium); baryum (radium). C'est surtout le résidu de l'extraction industrielle de l'uranium, provenant de la pechblende de Joachimsthal (Bohême) qui sert de matière première à l'extraction du radium.

Ce résidu insoluble contient, outre certains oxydes, des sulfates métalliques et notamment du sulfate de baryum radifère; le traitement de ce résidu donne finalement du chlorure de baryum radifère; la purification de ce dernier composé a permis à M^{me} Curie d'obtenir un chlorure de radium à peu près complètement exempt de baryum au spectroscopie.

Nous nous limiterons donc au groupe calcium, strontium, baryum et nous insisterons particulièrement sur la préparation

de chacun de ces corps simples; leur préparation de jour en jour plus facile et plus abondante permet de pouvoir fixer quelques-unes de leurs propriétés d'une façon plus certaine.

Nous adopterons aussi l'ordre suivant: le groupement des trois métaux étant effectué comme nous venons de l'indiquer, nous entreprendrons l'étude des métaux et de leurs propriétés, puis nous continuerons par celle de leurs combinaisons avec les métalloïdes et les métaux pris dans l'ordre suivant :

Hydrogène.	Glucinium, Magnésium, Zinc, Cadmium.
Fluor, Chlore, Brome, Iode.	Aluminium.
Oxygène, Soufre, Sélénium, Tellure.	Cobalt, Nickel, Fer, Manganèse,
Azote, Phosphore, Arsenic, Antimoine, Bismuth, Vanadium, Niobium, Tantale.	Chrome, Molybdène, Tungstène, Uranium.
Bore.	Thallium, Plomb.
Carbone.	Cuivre, Mercure.
Silicium, Titane, Zirconium, Germanium, Étain.	Argent.
Cæsium, Rubidium, Potassium.	Or.
Ammonium, Sodium, Lithium.	Osmium, Ruthénium, Platine, Palladium, Iridium, Rhodium.
Terres rares, Thorium.	

Nous décrirons donc les combinaisons binaires du groupement des métaux avec chacun des éléments dans l'ordre de cette classification; quant aux combinaisons ternaires elles ne seront chaque fois exposées que lorsque les combinaisons binaires de chacun des éléments qui les composent, en dehors du métal, auront été elles-mêmes étudiées, dans l'ordre de cette classification; c'est ainsi que les fluoiodures par exemple ne seront décrits qu'après les iodures et non pas après les fluorures; les chlorates, bromates, iodates après les oxydes et les chlorates avant les bromates; les sulfates après les sulfures; les phosphates après les phosphures; les fluoro ou chloroarséniures, s'il y en a, après les arséniures et avant les arsénates et ainsi de suite. Nous n'étudierons aucun composé double tel que le chlorure ou le sulfate double de calcium et d'un autre élément métallique; mais nous décrirons, après les alliages de zinc et de calcium par exemple, le zincate du

même composé. Nous ne ferons l'étude d'aucun composé organique ou sel à acide organique de ces métaux.

Nous espérons ainsi faciliter la tâche de ceux qui nous feront l'honneur de puiser quelques renseignements dans ce modeste travail.

ÉTAT NATUREL.

Les trois métaux alcalino-terreux n'existent dans la nature qu'à l'état de combinaisons ; on les y trouve abondamment et principalement sous deux formes principales : à l'état de carbonates et à l'état de sulfates et pour l'un d'eux aussi sous forme de phosphates.

Les carbonates du même métal portent quelquefois des noms différents, suivant leur pureté, leur aspect ou leur forme cristalline ; ce sont le carbonate de baryum CO^3Ba ou withérite ; le carbonate de strontium CO^3Sr ou strontianite ; les carbonates de calcium CO^3Ca ou aragonite (orthorhombique) ; c'est encore la calcite ou spath d'Islande (rhomboédrique) ; on trouve également les carbonates doubles que ces métaux forment entre eux : les carbonates doubles de baryum et de calcium $\text{CO}^3\text{Ba}, \text{CO}^3\text{Ca}$ (l'alstonite et la barytocalcite) ; le carbonate double de strontium et de calcium $\text{CO}^3\text{Sr}, \text{CO}^3\text{Ca}$ (strontianocalcite) ou ceux qu'ils forment avec d'autres métaux tels que le carbonate double de calcium et de magnésium $\text{CO}^3\text{Ca}, \text{CO}^3\text{Mg}$ ou dolomie ; le carbonate double de calcium et de sodium $\text{CO}^3\text{Ca}, \text{CO}^3\text{Na}^2, 5\text{H}^2\text{O}$ ou gaylussite, le carbonate hydraté d'uranium et de calcium.

Sous la forme de sulfate ce sont ceux de baryum ou barytine SO^4Ba , de strontium ou strontianite SO^4Sr , ceux de calcium : anhydre SO^4Ca ou anhydrite, hydraté $\text{SO}^4\text{Ca}, 2\text{H}^2\text{O}$ ou gypse ; ce sont les sulfates doubles tels que le sulfate double de baryum et de strontium ou barytocélestine ; le sulfate double de calcium et de sodium ou glaubérite $\text{SO}^4\text{Ca}, \text{SO}^4\text{Na}^2$; le sulfate double de calcium et de potassium ou syngénite $\text{SO}^4\text{Ca}, \text{SO}^4\text{K}^2, \text{H}^2\text{O}$; puis les sulfates complexes de calcium, de potassium et de magnésium ou polyhalite $(\text{SO}^4\text{Ca})^2, \text{SO}^4\text{K}^3, \text{SO}^4\text{Mg}, 2\text{H}^2\text{O}$.

Les composés du calcium se trouvent aussi sous la combinaison phosphatique : la brushite $\text{Ca}^2\text{P}^2\text{O}^{12}\text{H}^{10}$; la martinite,

l'isoclase, la dahllite, la collophane, la monétite, l'apatite $\text{Ca}^5\text{P}^3\text{O}^{12}$ (Cl. F.); on rencontre encore le phosphate de chaux à l'état amorphe, il est généralement constitué par des nodules fossiles disséminés dans le terrain crétacé; les principaux gisements sont situés en France, dans la Somme, les Ardennes, le Pas-de-Calais et dans le Lot et l'Hérault; en Tunisie, en Espagne, en Russie, aux Etats-Unis.

On trouve encore de nombreuses espèces minérales caliques, les principales sont :

Les composés halogénés : La fluorine CaF^2 , la chlorocalcite CaCl^2 ; la tachydrile $\text{CaCl}^2, \text{MgCl}^2, 6\text{H}^2\text{O}$; la pachnolite $\text{CaF}^2, \text{NaF}, \text{Al}^2\text{F}^6, \text{H}^2\text{O}$; *les arséniates* : la berzéliite $(\text{AsO}^4)^2\text{Ca}^3$, la pharmacolite $\text{As}^3\text{O}^{13}\text{Ca}^2\text{H}^{12}$; *l'antimoniite* : la roméine; *les borates* : la colemanite $\text{B}^6\text{O}^{16}\text{H}^{10}\text{Ca}^2$; la hayesine $\text{B}^4\text{O}^{13}\text{H}^{12}\text{Ca}$; la boronatrocalcite ou ulexite $\text{B}^4\text{O}^7\text{Na}^2, 2\text{B}^4\text{O}^7\text{Ca}, 18\text{H}^2\text{O}$; *les silicates* : la wollastonite SiO^3Ca , l'apophyllite $\text{Si}^2\text{O}^6\text{H}^2(\text{CaK}^2)$ et de nombreux silicates polybasiques; *le titanate* : la perowskite TiO^3Ca ; *le niobate* ou pyrochlore; *le tungstate* ou scheelite TuO^3Ca ; *le vanadate* ou vanadiolite. Par suite de transformations géologiques on trouve ces métaux à l'état de combinaison dans la terre végétale, dans les eaux de la mer, celles des rivières et dans certaines eaux minérales; c'est ainsi que Garrigou a signalé la présence de composé barytique dans les eaux minérales des Pyrénées; Bunsen dans celles d'Allemagne et Schmidt dans celles du Caucase ⁽¹⁾; les eaux de Nérís en contiennent également ⁽²⁾; on a signalé également la présence de composé strontianique dans les eaux d'alimentation de la ville de Bristol ⁽³⁾, dans celles de Dürkheim ⁽⁴⁾, de Contrexéville ⁽⁵⁾ et de Saint-Nicolas-de-Varengeville ⁽⁶⁾; il en est de même des composés calciques; d'après Vincent ⁽⁷⁾ l'eau

(1) *Encyclopédie de Fremy* : Le baryum, p. 1.

(2) CARLES, *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 6^e série, t. XIII, 1901, p. 562.

(3) W. et TH. HERAPATH, *Journ. Chem. Soc.*, t. V, 1853, p. 193.

(4) KIRCHHOFF et BUNSEN, *Ann. Pogg.*, t. CXIII, 1861, p. 358.

(5) DIEULAFAIT, *Comptes rendus*, t. XCV, 1882, p. 999.

(6) GRANDEAU, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. LXVII, 1863, p. 190.

(7) VINCENT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. LXIV, 1862, p. 356.

de la mer contiendrait par litre 05,30 de carbonate neutre de calcium; celle des lacs français en contiendrait, d'après Delebecque ⁽¹⁾, par litre, de 02,12 à 05,17 et celle des grands fleuves français aurait, d'après Deville ⁽²⁾, une teneur par litre de 05,185 pour la Seine, de 05,048 pour la Loire, de 05,064 pour la Garonne et de 05,113 pour le Rhône.

Le règne végétal n'est pas exempt de ces combinaisons; certains végétaux contiennent du baryum; les phanérogames n'en renfermeraient pas; le *Fucus vesiculosus* ⁽³⁾ contient du strontium; les composés calciques se rencontrent dans les tissus des végétaux terrestres ou marins, surtout à l'état d'oxalate. De ces trois métaux le calcium entre seul dans le règne animal; à l'état de phosphate de chaux il forme la majeure partie des produits minéraux du squelette osseux.

Enfin Smith ⁽⁴⁾ a révélé la présence du calcium dans les météorites; elle a été signalée ainsi que celle du baryum dans l'atmosphère solaire ⁽⁵⁾.

HISTORIQUE.

Ce fut Scheele, le premier ⁽⁶⁾, qui indiscutablement démontra (1774) que la terre du *spath pesant* est tout à fait différente de la chaux; bien qu'il ne publia sa découverte qu'en 1779 ⁽⁷⁾ on peut être certain qu'il connaissait ce nouveau corps en 1774, car il en parle dans son Mémoire sur la magnésie noire ⁽⁸⁾. Cette substance, d'abord désignée par Bergman et Kirwan ⁽⁹⁾ sous le nom de *baryte*, puis sous celui

⁽¹⁾ DELEBECQUE, *Comptes rendus*, t. CXX, 1875, p. 790.

⁽²⁾ DEVILLE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XXIII, 1848, p. 32.

⁽³⁾ H. MOISSAN, *Traité de Chimie minérale*, t. III, 1904, p. 590.

⁽⁴⁾ SMITH, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. XVI, 1879, p. 467.

⁽⁵⁾ RAYET, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4^e série, t. XXIV, 1871, p. 56.

⁽⁶⁾ Gahn avait analysé le spath en 1775 et y avait trouvé la baryte.

⁽⁷⁾ *Opuscula Chemica*, t. II, p. 262 (*Exam. chemicum de terra ponderosa*).

⁽⁸⁾ *Idem*, t. I, p. 144 (*De magnesia nigra*).

⁽⁹⁾ *Encyclopédie méthodique (Chimie, Pharmacie)*, t. II, 1815, p. 514 et suiv.

de *barote* par les autres chimistes, fut plus tard appelée de nouveau *baryte* par Guyton de Morveau, nom qui fut universellement adopté.

Crawford le premier soupçonna, dans un minéral de la mine de plomb de Strontian dans l'Argylshire (Écosse), minéral qui était confondu avec la baryte carbonatée, l'existence d'une terre nouvelle (1790); cette supposition fut confirmée le 4 novembre 1793 par Hope, professeur de Chimie à Glasgow, qui trouva que ce minéral était formé d'acide carbonique et d'une substance nouvelle qu'il baptisa *strontite*; la même année (1793) Kirwan, puis Klaproth confirmèrent ces conclusions, et enfin Pelletier, Fourcroy et Vauquelin (1797) ⁽¹⁾ montrent que cette nouvelle substance diffère essentiellement de la baryte. Le nom de *strontiane* qui lui avait été donné par Klaproth lui est définitivement conservé.

La chaux et les chaux sont connues de toute antiquité; le nom a manifestement tiré son origine de *calcis*, parce que c'est par le feu que se préparaient toutes ces substances, et il semble bien qu'on ait voulu attribuer à la chaleur qui leur avait donné naissance les propriétés qui leur étaient communes, telles que l'âcreté et la causticité.

Quoique les chimistes de la fin du XVIII^e siècle (1792) n'aient point sur la nature des composés chimiques les mêmes conceptions que celles que nous avons aujourd'hui, ils n'en essayèrent pas moins à retirer les terres simples de ces oxydes métalliques.

Ruprecht, conseiller des Mines et professeur des Mines à Schemnitz en Hongrie, et Tondi, pensionnaire du roi de Naples à l'Académie des Mines de Schemnitz, pensèrent avoir résolu le difficile problème; mais leurs travaux furent infirmés par les recherches soigneuses de Savaresi ⁽²⁾ et de Klaproth ⁽³⁾, dont les expériences décisives montrèrent que les régules qu'avaient

⁽¹⁾ PELLETIER, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1^{re} série, t. XXI, 1797, p. 113 et suiv.

⁽²⁾ SAVARESI, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1^{re} série, t. VIII, 1791, p. 10 et 12; t. X, 1791, p. 261.

⁽³⁾ KLAPROTH, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1^{re} série, t. X, 1791, p. 279 et suiv.

obtenus leurs devanciers provenaient des différentes impuretés qui étaient en contact avec les oxydes pendant les expériences.

Après ses mémorables travaux ⁽¹⁾ sur l'isolement des métaux alcalins, Davy poursuivit l'étude des applications des méthodes générales de décomposition des corps par l'électricité : la baryte, la strontiane, la chaux, légèrement mouillées, sont électrisées avec des fils de fer sous le naphte, mais les résultats ne sont pas très satisfaisants et l'illustre savant revient à la méthode chimique : il essaye de réduire, par le potassium qu'il vient d'isoler, la chaux pure et sèche, la strontiane, la baryte ; les résultats sont, cette fois encore, peu encourageants ; il retourne à l'électrolyse et il soumet à l'action d'une batterie voltaïque des mélanges de potasse sèche en excès avec de la baryte, de la strontiane, de la chaux, espérant que les oxydes se décomposeraient en même temps et donneraient un alliage ; ces nouvelles expériences n'eurent pas beaucoup plus de succès que les précédentes ; c'est alors qu'il songea à soumettre à l'action du courant un mélange de baryte et de chaux de strontiane avec d'autres oxydes métalliques, tels que ceux de plomb, d'étain et surtout de mercure ; il obtint de petites masses d'amalgame de chacun de ces trois métaux ; c'est à ce moment (juin 1808) qu'il apprit de Berzélius que celui-ci, en collaboration avec Pontin, avait réussi à décomposer la baryte et la chaux « en les électrisant négativement en contact avec le mercure, et que de cette manière il avait obtenu les amalgames de ces deux terres ». En combinant la méthode qu'il avait primitivement employée (mélange de baryte ou de chaux de strontiane avec l'oxyde de mercure) avec celle de Berzélius et Pontin, il obtint des amalgames en quantités suffisantes pour pouvoir les distiller.

Davy effectuait cette distillation dans des tubes de verre ingénieusement disposés et qu'ils privaient d'air, après y avoir introduit l'amalgame, en les remplissant de naphte qu'il chas-

⁽¹⁾ Lus à la Société royale de Londres, 30 juin 1808. DAVY, *Philosoph. Trans.*, p. 333 ; *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1^{re} série, t. LXX, 1809, p. 155 et 190.

sait ensuite par l'ébullition ; le tube scellé ne contenant plus que de la vapeur de naphle était prêt pour l'opération.

Il constata que, dès le début, il était facile d'enlever une certaine quantité de mercure, mais qu'il était très difficile d'obtenir une décomposition complète.

Si ses essais furent nombreux pour les trois amalgames, les bons résultats furent rares ; il put cependant indiquer que le baryum était blanc, que sa densité était élevée, qu'il s'oxydait à l'air pour donner facilement de la baryte, que le strontium était également blanc et possédait les mêmes caractères que le baryum ; il ne lui fut pas possible d'examiner le calcium comme il l'eût voulu.

« Dans l'opération où j'avais pu le séparer du mercure par distillation, dit-il, le tube rompit malheureusement tandis qu'il était chaud et au moment où l'air y entra ; le métal, qui avait la couleur et le brillant de l'argent, prit feu instantanément et se convertit en chaux vive en brûlant avec une lumière blanche très intense. »

Clarke ⁽¹⁾, quelques années après (1816), croit possible la réduction de la baryte et de la strontiane à haute température ; il prépare des mélanges intimes de ces oxydes avec de l'huile à brûler et les expose à la chaleur produite par un chalumeau oxydrique.

Hare ⁽²⁾ essaie également à plusieurs reprises d'isoler ces trois métaux ; il forme d'abord les amalgames par électrolyse de la solution saturée du chlorure correspondant et se sert de cathode en mercure ; l'amalgame est ensuite distillé dans le vide.

Bunsen ⁽³⁾, à la suite de ses travaux sur l'isolement du magnésium, applique à la préparation des métaux alcalino-terreux le procédé qui vient de si bien lui réussir ; il s'aperçoit, pendant deux années d'efforts, que l'intensité du courant devient nulle

(¹) CLARKE, *Ann. Phys. Chim. Schweig*, t. XVIII, 1816, p. 246 ; t. XXI, 1817, p. 385. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2^e série, t. II, 1816, p. 430.

(²) HARE, *J. f. prakt. Chem.*, t. XIX, 1840, p. 249 ; t. XXII, 1841, p. 383.

(³) BUNSEN, *Ann. Pogg.*, t. XCI, 1852, p. 619. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, 1854, p. 355.

au bout de très peu de minutes, et il ne peut découvrir la moindre trace de ces métaux soit dans les entailles du charbon (du creuset), soit dans la masse refroidie; il électrolyse alors une solution acide et saturée de chlorure de baryum, de chlorure de strontium, et obtient des amalgames qu'il distille dans un courant d'hydrogène; mais on sait maintenant que, comme ses devanciers, il n'arrive qu'à de nouveaux amalgames riches en métaux.

Matthiesen ⁽¹⁾, son élève, est plus heureux; s'inspirant des idées de son illustre maître sur les propriétés du courant, il porte principalement ses efforts sur l'isolement du calcium ⁽¹⁾, puis sur celui du strontium ⁽²⁾; par le mélange de sel, il abaisse le point de fusion de l'électrolyte et il diminue la surface de la cathode; pour le calcium, il emploie un mélange de deux parties de chlorure de calcium, d'une partie de chlorure de strontium et d'un peu de chlorure d'ammonium; la réduction est assez facile, mais l'agglomération en masses est très difficile; le dispositif dont il se sert, et qui aura des imitateurs parmi les chimistes contemporains, consiste à prendre un creuset dans lequel est placé un vase poreux; l'électrolyte se compose de chlorure de strontium et de chlorure d'ammonium; le niveau du chlorure fondu est plus élevé dans la cellule que dans le creuset; les électrodes sont placées de la façon suivante: l'anode est composé d'un cylindre de fer placé dans le creuset; la cathode est dans le vase poreux et consiste en un fil qu'on engage dans un tuyau de pipe et qui dépasse l'extrémité inférieure de ce tuyau de $\frac{1}{16}$ de pouce.

La chaleur est réglée de façon que le chlorure soit fondu, mais qu'une croûte légère se forme dans le vase poreux; le métal se forme au-dessous de cette croûte protectrice.

Vers la même époque, Lies-Bodard et Jobin ⁽³⁾ indiquèrent une préparation du calcium par voie de réduction chimique:

⁽¹⁾ MATTHIESEN, *Ann. Lieb.*, t. XCIII, 1855, p. 277. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XLIV, 1855, p. 60.

⁽²⁾ ID., *J. Chem. Soc.*, t. VIII, 1855, p. 107. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XLV, 1855, p. 347.

⁽³⁾ LIES-BODARD et JOBIN, *Comptes rendus*, t. XLVII, 1858, p. 23. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. LIV, 1858, p. 363.

action du sodium sur l'iodure de calcium; le mélange, placé dans un creuset en fer fermé par un couvercle à vis, était chauffé au rouge sombre.

Le mode opératoire proposé par Caron ⁽¹⁾ consistait à réduire les chlorures fondus des métaux alcalino-terreux par le sodium, mais en présence du zinc, ou par des alliages de sodium préparés d'avance et qu'il projetait par les bains de chlorure fondu.

Les alliages placés dans un creuset de charbon de cornue étaient fortement chauffés, afin de volatiliser le zinc par la chaleur; ses expériences, qui eurent lieu surtout avec le chlorure de calcium, lui donnèrent un métal spongieux.

Beketoff ⁽²⁾ non plus, dans ses essais de réduction d'un certain nombre de composés métalliques par les métaux, ne put arriver à obtenir les corps simples; l'action du zinc sur le chlorure de baryum dans un courant d'hydrogène ne lui fournit qu'une seule fois une réduction partielle du chlorure; celle de l'aluminium sur le chlorure lui donna le même résultat négatif; il ne put obtenir en opérant avec la baryte qu'un alliage de 24 à 33 pour 100 de baryum.

Crookes ⁽³⁾, dans ses essais d'obtention du baryum, Sonstadt ⁽⁴⁾, qui fait agir le sodium sur un mélange de chlorure de calcium et d'iodure de potassium, ne sont pas plus heureux.

Benno Franz ⁽⁵⁾ limite ses recherches au strontium; il en prépare l'amalgame par double décomposition entre l'amalgame de sodium et une solution concentrée de chlorure de strontium, puis, après l'avoir séché, il le distille au rouge naissant dans un courant d'hydrogène; comme ses devanciers, la masse fondue qu'il retire de son creuset est probablement un nouvel amalgame plus riche en strontium.

Les essais de Kern ⁽⁶⁾ sur la réduction des chlorures de ba-

(1) CARON, *Comptes rendus*, t. XLVIII, 1859, p. 440; t. L, 1860, p. 547.

(2) BEKETOFF, *Ann. Lieb.*, t. CX, 1859, p. 375. — *Rép. de Chimie pure*, t. I, 1859, p. 23.

(3) CROOKES, *Chem. News*, t. VI, 1862, p. 194.

(4) SONSTADT, *Proc. litt. and phil. Soc. Manch.*, 1864, p. 243.

(5) BENNO FRANZ, *J. f. prakt. Chem.*, t. CVII, 1869, p. 253.

(6) KERN, *Chem. News*, t. XXXI, 1875, p. 244.

ryum par le potassium restèrent sans résultats satisfaisants.

Les méthodes électrolytiques alternent avec les méthodes chimiques; en opérant en grand dans une usine à Gørletz, Frey, par l'électrolyse des chlorures fondus, mais en employant un courant plus faible, obtient le calcium, le strontium, le baryum; s'il représente le calcium comme un métal blanc, par contre il attribue au strontium une couleur jaune, et s'il isole ces deux métaux sous la forme de grains fondus de 2^g, 5 à 4^g, il ne peut avoir le baryum sous cet aspect, ce qui tient sans doute à son point de fusion qui paraît supérieur à celui de la fonte ⁽¹⁾.

A son tour, Mallet ⁽²⁾ revient aux méthodes de réduction des composés de ces métaux par l'aluminium et il constate que ces oxydes : baryte, strontiane, chaux, chauffés avec de l'aluminium dans un creuset en charbon dans un four à vent, mettent en liberté l'élément simple qui se volatilise; leur présence est indiquée par l'examen spectral des gaz qui s'échappent du creuset; il ne peut les recueillir.

Donath ⁽³⁾ reprend les expériences de ses devanciers et montrent que tous les produits obtenus jusqu'à lui en distillant l'amalgame ne sont pas les métaux, mais de nouveaux amalgames plus riches et contenant encore de 62 à 77 pour 100 de mercure; selon lui, le seul procédé capable de fournir les métaux à l'état pur est le procédé de Bunsen et Matthiesen (électrolyse des chlorures fondus).

La réduction de la chaux, de la strontiane, de la baryte, par le magnésium, fournit bien à Winckler ⁽⁴⁾ les corps simples correspondants, mais mélangés de magnésie dont il ne peut les séparer; en présence du sodium qui dissout le calcium formé, la séparation devient possible (H. Moissan) ⁽⁵⁾.

⁽¹⁾ FREY, *Ann. Lieb.*, t. CLXXXIII, 1876, p. 367. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXVIII, 1877, p. 157.

⁽²⁾ A. MALLET, *Chem. News*, t. XXXIII, 1876, p. 256. — *Bull. Soc. Chim.*, 2^e série, t. XXVII, 1877, p. 168.

⁽³⁾ DONATH, *Ber. Chem. Gesell.*, t. XII, 1879, p. 745.

⁽⁴⁾ WINCKLER, *Ber. Chem. Gesell.*, t. XXIII, 1890, p. 44, 122, 2645 et t. XXIV, 1891, p. 1966.

⁽⁵⁾ MOISSAN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. XVIII, 1899, p. 297.

Bela von Lengyel⁽¹⁾ essaie d'obtenir électrolytiquement le calcium et le strontium; il suit les indications de Matthiesen n'arrive pas à de meilleurs résultats, surtout pour le strontium, dont la préparation, dit-il, est plus délicate que celle du calcium et qu'elle réussit rarement.

Limb⁽²⁾ également se sert de la méthode électrolytique, et ses travaux tendent principalement à l'isolement du baryum. Son électrolyte est placée dans un creuset de grès de 500^{cm}³ à 600^{cm}³; son anode est en charbon et plonge de 8^{cm}; sa cathode est une plaque de fer plongeant de 10^{cm} et est entourée dans le sel fondu et à l'extérieur, d'un manchon mauvais conducteur; les constantes de son courant sont mesurées; il opère d'abord avec du chlorure de baryum pur et fondu, et il s'aperçoit qu'au bout de quelques minutes l'électrolyte oppose au passage du courant une très grande résistance sans aucune production de métal; il reprend ses essais avec une électrolyte composée à parties égales de chlorure de baryum et de chlorure de sodium; il ne constate que la formation de sous-chlorures sans isoler la moindre parcelle de corps simple.

À la suite de toutes ces expériences, Maquenne⁽³⁾ reprend l'étude des propriétés des métaux alcalino-terreux et tente d'isoler le baryum en partant de son amalgame; il prépare facilement ce dernier et, sachant l'affinité particulière du mercure pour ces corps simples, il se place dans les conditions indispensables pour l'obtenir pur; il enrichit d'abord son amalgame de baryum et, quand il renferme 20 à 25 pour 100 de métal, il en effectue la décomposition dans un tube de porcelaine; dans le vide, à la température du rouge vif, il n'obtient qu'une poudre noire, non agglomérée, qui prend feu au contact d'une goutte d'eau; il ne pense pas « qu'on puisse fonder sur cette réaction un mode de préparation pratique du baryum, infusible du reste à la plus haute température que puisse supporter un tube de porcelaine sous vide ».

(¹) BELA VON LENGYEL, *Mat. Natur Ber. Ungarn.*, t. XIV, 1878, p. 180.

(²) LIMB, *Comptes rendus*, t. CXII, 1891, p. 1434 (*Thèse*, Faculté des Sciences, n° 856, 1895, p. 105 et suiv.).

(³) MAQUENNE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XXIX, 1893, p. 216.

Les procédés électrolytiques sont de nouveau et momentanément presque abandonnés.

H. Moissan ⁽¹⁾, après la répétition et un examen critique des expériences de ses devanciers, et après avoir essayé l'électrolyse de l'iodure ou la réduction de la chaux par le charbon au four électrique, constate que le sodium possède la propriété de dissoudre le calcium métallique et qu'il est susceptible de l'abandonner sous l'action de l'alcool absolu; il modifie donc le procédé de Lies-Bodart et Jobin, et le premier obtient et étudie un calcium pur et cristallisé.

Mais si enfin il est loisible aux chimistes de connaître enfin la couleur exacte du calcium et satisfaire en partie leur légitime curiosité sur les propriétés de ce métal, la question reste entière pour le baryum et le strontium. Les méthodes chimiques sont de plus en plus en honneur et, après de nombreux efforts où les difficultés expérimentales sont surmontées d'une façon magistrale, Guntz ⁽²⁾ peut présenter du baryum titrant 98-99 pour 100 de métal.

Vers la même époque, Borchers et Stockem ⁽³⁾, par voie d'électrolyse, isole une masse spongieuse contenant 50 à 60 pour 100 de calcium et des globules fondus dont quelques-uns arrivent à la teneur de 90 pour 100; l'électrolyte qui leur fournit les meilleurs résultats consiste en du chlorure fondu sur du fluorure de calcium solide, servant d'isolant, et placé sur le fond du vase; ils portèrent également leurs recherches sur la préparation du strontium; peu après Ruff et Plato ⁽⁴⁾ reprirent ces expériences, mais en déterminant préalablement la fusibilité des divers chlorures fondus pouvant servir à l'électrolyse; et ils fixèrent leur choix sur le mélange composé de 100 parties de CaCl_2 et 16,5 parties de fluorure de calcium; ce mélange, quoique fondant à 660° (il en est d'autres qui fondent

⁽¹⁾ H. MOISSAN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. XVIII, 1899, p. 289. — *Comptes rendus*, t. CXXVI, 1898, p. 1753.

⁽²⁾ GUNTZ, *Comptes rendus*, t. CXXXIII, 1901, p. 872. — *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XXIX, 1902, p. 483.

⁽³⁾ BORCHERS et STOCKEM, *Zeits. f. Elect.*, 8, série, 1902, p. 40, 756. — *Ber. Ch. Gesell.*, t. XXXVI, 1903, p. 17.

⁽⁴⁾ RUFF et PLATO, *Ber. Chem. Gesell.*, t. XXXV, 1902, p. 3612.

à 580°), a l'avantage d'être moins coûteux et aussi d'être le moins altéré par les fusions et les refroidissements successifs.

K. Arndt ⁽¹⁾ a modifié, en le simplifiant, le procédé indiqué par Borchers et Stockem, et a pu isoler de gros morceaux de calcium métallique se laissant facilement marteler et limer.

Mais c'est à Rathenau ⁽²⁾ qu'on doit d'avoir rendu le procédé véritablement industriel.

Enfin, après de nombreux et infructueux essais, Guntz et Røederer ⁽³⁾, en se basant sur la dissociation de l'hydrure de strontium indiquée par Gautier ⁽⁴⁾, ont pu obtenir du strontium métallique et en indiquer les principales propriétés.

PRÉPARATION.

Les méthodes susceptibles de fournir ces trois métaux à l'état de pureté sont celles de Guntz pour le baryum, de Guntz et Røederer pour le strontium, de H. Moissan pour le calcium cristallisé et de Rathenau de Bitterfeld pour ce métal industriel.

BARYUM.

Méthode de Guntz. — Les décompositions s'effectuent en plaçant les produits dans une nacelle en fer contenue dans un tube de porcelaine, où l'on fait le vide et en opérant de la façon suivante : dans la partie surélevée du tube, touchant la nacelle et s'appuyant sur la paroi intérieure de ce tube, on dispose une spirale de nickel de 5 ou 6 spires; de plus, la nacelle est introduite, entourée d'une feuille de nickel roulée qui s'appuie sur la partie intérieure du tube et constitue une gaine protégeant les silicates de la porcelaine de la réduction du baryum; ces deux dispositions ont pour but, la première d'empêcher les projections d'amalgame pendant la décomposition; la seconde

⁽¹⁾ K. ARNDT, *Zeits. f. Electr.*, t. VIII, 1902, p. 861.

⁽²⁾ RATHENAU, *Zeits f. Electr.*, t. X, 1904, p. 508; t. XI, 1905, p. 612.

⁽³⁾ GUNTZ et H. RØEDERER, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XXXV, 1906, p. 503 et suiv.

⁽⁴⁾ H. GAUTIER, *Comptes rendus*, t. CXXXIV, 1902, p. 400.

la rupture de l'appareil; on chauffe, au moyen des fours à résistance, graduellement et très lentement; les températures sont indiquées par une pince thermo-électrique; on prépare préalablement de l'amalgame de baryum à 3 pour 100, puis on le distille dans une cornue en fer pouvant en contenir 5^{kg} à 6^{kg} sous pression réduite d'hydrogène; on obtient ainsi de l'amalgame à 10 pour 100, peu altérable à l'air et qu'on retire du creuset au ciseau; on en place alors 500^g à 600^g dans des nacelles de fer placées dans un tube de porcelaine, ainsi qu'il vient d'être dit, où l'on fait le vide avec la trompe à mercure d'une façon continue; on chauffe très lentement: vers 900° le contenu de la nacelle se liquéfie; on cesse brusquement de chauffer et l'on retire le produit qu'on avait rassemblé en inclinant le tube à une extrémité de la nacelle. Ce nouvel amalgame, à 65 pour 100 de baryum, est introduit dans des nacelles en fer pouvant contenir 100^g de matière, on effectue une nouvelle distillation en maintenant la température à 950° pendant 1 heure et en faisant le vide continuellement; enfin le tube est brisé, la nacelle est sortie et placée dans une atmosphère d'acide carbonique, on enlève le baryum à la gouge et au marteau (Guntz).

STRONTIUM.

Méthode de Guntz et de Røederer. — Cette méthode est basée sur la dissociation de l'hydrure mise en évidence par H. Gautier et sur la volatilisation du strontium vers 1100° dans le vide. L'appareil, un peu compliqué, se compose d'un tube en porcelaine d'assez fort diamètre (40^{mm}), incliné et pouvant être chauffé par un four à résistance sur une longueur de 25^{cm}; ce tube est fermé à une extrémité; l'autre est munie d'un bouchon traversé par un tube d'acier de petit diamètre, fermé à une extrémité et dans lequel on fait circuler un courant d'eau froide; quant à l'hydrure, dont la dissociation doit fournir le métal, on l'introduit dans une espèce de tube à essais en acier, qui est placé dans celui de porcelaine de façon que le tube réfrigérant qui traverse le bouchon y pénètre, suivant son axe, de 0^{cm},5 environ.

L'appareil monté, on y fait le vide à la trompe à mercure et

l'on chauffe d'abord assez rapidement à 600°; puis lentement et progressivement de façon à atteindre 1100°; on maintient cette température pendant 30 minutes, puis on cesse de chauffer en maintenant le vide jusqu'à refroidissement complet; le métal s'est condensé sur l'extrémité du tube froid.

CALCIUM.

1° *Calcium cristallisé. Méthode de H. Moissan.* — Le procédé de H. Moissan permet d'obtenir le calcium cristallisé. Il faut avant tout opérer à l'abri de l'oxygène, de l'hydrogène, de l'azote. Quelques essais qualitatifs avaient permis à H. Moissan de constater que le calcium est soluble au rouge sombre dans le sodium liquide et à peu après insoluble dans ce métal vers son point de solidification.

L'opération s'effectue de la façon suivante :

Dans un creuset de fer muni d'un couvercle à vis, on place environ 600^g d'iodure de calcium anhydre et cristallisé, grossièrement concassé, et 240^g de sodium coupé en morceaux de la grosseur d'une noix, soit trois fois la quantité indiquée par la théorie pour la décomposition de l'iodure; il est chauffé dans un fourneau à bassine vers le rouge sombre pendant une heure. Le creuset froid est ouvert et le sodium en est extrait et projeté dans l'alcool absolu par morceaux de 1^{cm}³ environ; quand les lavages à l'alcool sont terminés, la poudre cristalline et brillante qui constitue le calcium métallique est traitée par l'éther anhydre puis rapidement séchée à la température ordinaire dans un tube par un courant d'acide carbonique et d'hydrogène.

Les cristaux de métal peuvent être agglomérés sous la forme cylindrique par compression violente dans un moule métallique (H. Moissan). Il contient 99,72 pour 100 de calcium.

2° *Calcium électrolytique. Méthode de Rathenau.* — Ce qui caractérise ce procédé, outre les détails de la préparation industrielle, détails que nous indiquerons plus loin, c'est la disposition vraiment curieuse de la cathode : elle est montée d'une façon telle qu'elle peut être levée verticalement pendant l'électrolyse et qu'elle entraîne dans son mouvement le cylindre de calcium naissant qui, à son tour, sert de cathode.

L'appareil se compose en principe d'un creuset cylindrique de fonte assez épaisse servant de cuve, d'une électrolyte, d'électrodes et d'une source d'énergie électrique; la fonte de l'électrolyte peut être obtenue en partie au moyen de la chaleur du gaz, en partie par le passage du courant; ou bien à l'aide d'un fourneau dont la chaleur est obtenue par la résistance d'une masse de kryptol; quant aux électrodes, elles sont formées: l'anode, de charbon ou de graphite; la cathode, de fil de fer engagé dans un mandrin et maintenu dans une coulisse qui était placée verticalement.

La position des électrodes dans le bain a une grande importance; elles doivent être placées de façon telle que la distance entre elles soit plus petite que celle qui existe entre chacune d'elles et la paroi correspondante du creuset; sans cela, par suite de réactions accessoires, ce serait un alliage de calcium et de fer qui se formerait plutôt que du calcium métallique; dans de bonnes conditions, la masse en fusion se durcit contre les parois pendant l'électrolyse et peut fournir un métal qui ne contient que des traces de fer. La condition principale consiste en ce que la masse en fusion soit légèrement fluidé et puisse s'écouler quand on élève le calcium, de manière à ne pas y rester adhérente; on y arrive en prenant pour électrolyte un mélange de 100 parties de chlorure de calcium pour 17 parties de fluorine (P.F. 660°).

Dans de bonnes conditions, la température doit être de 675° à l'anode et 680° à la cathode (P.F. du métal 800°); entre les deux électrodes, elle était de 665°-670° ⁽¹⁾. Quand on se sert pour la première fois d'une masse en fusion, les conditions de bon travail sont faciles à remplir et, avec des courants cathodiques d'une densité de 100 ampères par centimètre carré, on peut obtenir des bâtons de calcium d'une très grande longueur; ils sont alors tenaces comme du cuivre; l'opération marche d'autant plus mal que la masse électrolytique a subi des fusions et des refroidissements répétés; dans ces conditions, elle devient visqueuse, des vésicules de gaz (hydrogène) apparaissent à la cathode, la résistance du bain devient plus

(1) Les températures étaient prises à la pince thermo-électrique.

grande, des combinaisons secondaires se produisent, les résultats de l'électrolyse sont nuls; la densité cathodique du courant peut varier dans d'assez grandes limites; elles sont données, d'une part, par le point de solidification de la masse électrolytique et par le point de fusion du métal; du reste, cette densité varie presque continuellement, puisque le bâton de calcium formé, qu'on lève continuellement et qui sert de cathode, n'a pas toujours la même section transversale; il en est de même de la densité anodique, elle peut varier également dans d'assez grandes limites. Quand elle devient trop petite, l'électrolyte qui l'entoure n'est plus fondue; le chlore ne peut se dégager et vient à la cathode où l'électrolyte est liquide et où il brûle en partie le métal formé; de plus, ce courant gazeux insolite agite toute la masse et a comme conséquence fâcheuse de briser le bâton métallique; quand, au contraire, la densité est trop élevée, il se fait un phénomène de caléfaction; l'anode n'étant plus mouillée, la température de l'électrolyte s'abaisse localement; cette surtension apparaît aussi après une longue électrolyse avec une température et une densité anodique constantes; elle est due à l'usure de l'anode dans la masse en fusion.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Ces trois métaux sont blancs, blanc d'étain pour le baryum, d'un blanc d'argent pour le strontium et le calcium; ils présentent cette couleur quand leur coupure est fraîche et deviennent assez rapidement gris, puis noirs, au contact de l'air. Quand ils sont cristallisés, ils se présentent : le strontium, sous la forme de cristaux prismatiques (Guntz et Røederer) et le calcium sous celle de tablettes hexagonales ou de rhomboèdres dérivés (H. Moissan).

Le baryum est un peu plus dur que le plomb; le strontium possède à peu près la même dureté (Guntz); le calcium le raye (H. Moissan).

Leur point de fusion paraît assez voisin : 850° environ pour le baryum (Guntz); 800° environ pour le strontium (Guntz et

Rœderer); 760° pour le calcium (H. Moissan), de 780° (Ruff et Plato), de 800° (Arndt) ⁽¹⁾.

D'après Mallet ⁽²⁾, le plus volatil serait le calcium, ce qui paraît contraire aux observations de Guntz sur le baryum.

La densité du baryum est de 3,75 (Kern) ⁽³⁾; celle du strontium est de 2,54; celle du calcium, de 1,554 pour le métal jaune de von Lengyel; de 1,59 (Ruff et Plato) pour le métal fondu; de 1,55 (H. Moissan et Chavanne) ⁽⁴⁾; de 1,60 à 1,54 (Arndt) pour le métal fondu de Bitterfeld.

La conductibilité électrique a été déterminée pour ces trois métaux par Matthiesen qui a trouvé les nombres suivants (celle de l'argent étant 100) :

Pour le baryum, 9; pour le strontium, 6,71 à + 20°; pour le calcium, 22,14 à + 16°,8; celle trouvée par H. Moissan et Chavanne pour le calcium de Rathenau est de 15,6 à + 20°.

Spectres. — Les sels de baryum volatilisés dans la flamme se distinguent par un spectre présentant deux raies vertes intenses

$$\lambda = 524,2 \quad \text{et} \quad \lambda = 553,5;$$

les longueurs d'onde moyenne des groupes de raies du baryum augmentent quand on passe de l'iodure au bromure, puis au chlorure ⁽⁵⁾.

Celui du strontium possède des raies situées dans l'orangé

$$\lambda = 605,8,$$

et dans le bleu

$$\lambda = 460,7;$$

celui du calcium donne deux groupes de raies intenses : dans l'orangé

$$\lambda = 620,2 \quad \text{et} \quad \lambda = 618,1,$$

(1) ARNDT, *Ber. Chem. Gesell.*, t. XXXVII, 1905, p. 4733.

(2) MALLET, *Chem. Soc.* t. XXX, 1876, p. 354.

(3) KERN, *Chem. News*, t. XXXI, 1875, p. 244.

(4) H. MOISSAN et CHAVANNE, *Comptes rendus*, t. CXL, 1905, p. 122.

(5) LECOCQ DE BOISBAUDRAN, *Comptes rendus*, t. LXX, 1870, p. 974.

et dans le vert

$$\lambda = 554,3 \quad \text{et} \quad \lambda = 551,7;$$

le spectre d'étincelles du calcium ne diffère pas notablement du précédent.

Réfraction spécifique. — Elle est de 15,4 pour le baryum ; de 9,11 pour le calcium ⁽¹⁾.

Pouvoir réfringent des solutions. — Il a été étudié pour ces corps simples par Valson ⁽²⁾ et Bender ⁽³⁾.

Constantes moléculaires. — La dimension de la molécule de chacun de ces métaux est donnée par les formules

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \text{Ba} &= 138 \times 10^{-9}, \\ \frac{1}{2} \text{Sr} &= 141 \times 10^{-9}, \\ \frac{1}{2} \text{Ca} &= 148 \times 10^{-9} \quad (4) \quad (\text{Jäger}). \end{aligned}$$

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

L'hydrogène fournit avec ces métaux des hydrures blancs; celui du calcium se forme à la température du rouge.

Le fluor attaque violemment le calcium à la température ordinaire (H. Moissan); dans le chlore, le strontium et le calcium conserve à froid leur surface brillante; mais dès que la température s'élève : vers 300° pour le strontium (Guntz) et vers 400° pour le calcium la réaction se produit (H. Moissan); comme le chlore, le brome n'agit pas à la température ordinaire, mais à l'état de vapeurs il transforme le strontium en bromure vers 400° et le calcium au-dessus du rouge sombre; ces deux métaux se combinent à l'iode quand on les chauffe dans sa vapeur vers le rouge; ces deux métaux, également

(1) KANNONIKOW, *J. Soc. phys. chim. russe*, 1884, p. 119.

(2) VALSON, *Comptes rendus*, t. LXXVI, 1873, p. 224.

(3) BENDER, *Ann. Chim. Phys. Wied.*, t. XX, 1883, p. 560.

(4) JÉGER, *Monatsh.*, t. VIII, 1887, p. 502 (calculée d'après la résistance électrique des solutions salines).

chauffés dans un courant d'oxygène, s'y combinent avant le rouge sombre; la réaction est accompagnée d'une lumière éclatante et d'un dégagement considérable de chaleur qui fond et volatilise une partie de la chaux et de la strontiane produite.

Chauffé au contact de l'air, le calcium brûle avec production d'étincelles brillantes et lumineuses et fixation des éléments de l'air: l'azote et l'oxygène.

Le soufre attaque le strontium et le calcium vers le rouge avec production de sulfures correspondants; le sélénium et le tellure possèdent vis-à-vis du dernier métal une action analogue; ces deux métaux brûlent dans la vapeur de phosphore en fournissant des composés qui, sous l'influence de l'eau, dégagent de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable; la même réaction s'effectue avec la vapeur d'arsenic à la température de volatilisation de ce métalloïde; l'antimoine et le bismuth se combinent assez facilement au rouge sombre avec le calcium; il y a formation d'antimoniure et de bismuthure. Au rouge cerise, le carbone fournit avec le strontium et avec le calcium les carbures C^2Sr et C^2Ca .

A la température du rouge, le calcium et le silicium cristallisés forment, avec dégagement de chaleur, une combinaison; le siliciure qui se forme est faiblement attaqué par l'eau, mais est détruit par l'acide chlorhydrique.

Le baryum, le strontium et le calcium forment des alliages avec un certain nombre de métaux: le fer est le métal le moins altéré par le baryum; le strontium se combine violemment avec l'étain; le calcium réagit de même, ainsi que sur le magnésium, le zinc et le nickel.

Tous deux (le strontium et le calcium) donnent, dans une atmosphère d'acide carbonique, avec le mercure, des amalgames; à la température du laboratoire, le dégagement de chaleur est sensible dans le cas du calcium; les fluorures et chlorures alcalins sont décomposés au rouge par le calcium, avec mise en liberté du métal alcalin; un certain nombre de chlorures métalliques sont réduits par le calcium en donnant le métal du chlorure ou un alliage avec le calcium (Hackspill); il agirait également vis-à-vis des chlorure et iodure de ce même métal, avec formation de sous-sel.

L'eau est facilement attaquée à la température ordinaire par ces trois métaux.

La chaleur de dissolution est :

Ba + Aq = +	^{Cal} 92,50	Guntz (2),
Sr + Aq = +	99,40	Guntz (3),
Ca + Aq = +	101,00	Guntz et Bassott (4).

Dans le bioxyde d'azote, le strontium et le calcium prennent feu tous deux au-dessous du rouge sombre, sans former d'azoture; le calcium réduit l'anhydride phosphorique également au-dessous du rouge.

L'anhydride borique se réduit vers 600°, sans donner avec le calcium le borure correspondant, mais une poudre qui possède tous les caractères du bore; le calcium réagit de même avec la silice, mais avec formation de siliciure de calcium; suivant les circonstances de la réaction, les produits obtenus dans la réduction de l'acide carbonique par le strontium et le calcium sont différents; quand elle est complète, ce sont les carbures qui prennent naissance; ces mêmes métaux réduisent aussi l'oxyde de carbone, mais la réaction est incomplète.

Les hydrates alcalins, un certain nombre d'oxydes métalliques sont réduits par le calcium.

Le strontium et le calcium chauffés au-dessous du rouge sombre dans un courant d'hydrogène sulfuré se transforment en sulfures correspondants.

Le gaz ammoniac attaque le baryum à froid; il est sans action, dans les mêmes conditions, sur le strontium et le calcium cristallisé; à 250°, il se forme de l'amidure de baryum; quand il est liquéfié, il fournit les métaux-ammoniums.

D'une manière générale, les acides concentrés, surtout l'acide sulfurique et azotique, n'attaquent que faiblement les métaux alcalino-terreux; mais l'addition d'une petite quantité d'eau suffit pour provoquer une action très violente; l'acide

(1) GUNTZ, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. IV, 1905, p. 17.

(2) GUNTZ et RÖDERER, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XXXV, 1906.

(3) GUNTZ, et BASSETT, *Comptes rendus*, t. CXL, 1905, p. 863.

chlorhydrique à l'état gazeux provoque, vers 500°, l'incandescence du strontium et du calcium, en même temps qu'il y a formation de chlorures; dans ces acides en solution ces métaux sont rapidement dissous avec dégagement d'hydrogène; chauffés dans l'acétylène vers 600°, le strontium et le calcium se recouvrent d'une couche protectrice de carbone. Les liquides organiques, tels que la benzine, le toluène, l'essence de térébenthine, le pétrole ou l'éther de pétrole, lorsqu'ils sont secs, n'ont aucune action sur les métaux alcalino-terreux (H. Moissan) ⁽¹⁾, (Guntz) ⁽²⁾, (Guntz et G. Roederer) ⁽³⁾.

Poids atomique. — La plupart des savants qui ont cherché à déterminer ces nombres se sont occupés de ces trois métaux; les chiffres auxquels ils sont arrivés pour chacun d'eux sont les suivants :

Pour le baryum :

137,28, Pelouze ⁽⁴⁾ (en dosant le chlore du chlorure).

136,26, Struve ⁽⁵⁾ (à l'état de SO^3Ba , en partant du chlorure).

137,166, Marignac ⁽⁶⁾ (en dosant le chlore dans le chlorure).

137, Dumas ⁽⁷⁾ (en dosant le chlore dans le chlorure).

137,439, Richards ⁽⁸⁾ (analyse du bromure et du chlorure).

Pour le strontium :

87,68, Pelouze ⁽⁹⁾ (dosage du chlore dans le chlorure).

(¹) H. MOISSAN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. XVIII, 1899, p. 302 et suiv.

(²) A. GUNTZ, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XXIX, 1903, p. 483 et suiv. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. IV, 1905, p. 1.

(³) GUNTZ et REEDERER, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XXXV, 1906, p. 510 et suiv.

(⁴) PELOUZE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. LVI, 1845, p. 202.

(⁵) STRUYE, *Ann. Ch. Lieb.*, t. LXXX, 1851, p. 263.

(⁶) MARIGNAC, *Ar. Sc. Phys., nat.*, t. I, 1858, p. 209.

(⁷) DUMAS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. LV, 1859, p. 137.

(⁸) RICHARDS, *Zeits. anorg. Chem.*, t. III, 1892-1893, p. 441; t. VI, 1894, p. 89.

(⁹) PELOUZE, *Comptes rendus*, t. XX, 1845, p. 1047.

87,54, Marignac ⁽¹⁾ (dosage du chlore dans le chlorure et en transformant le chlorure en sulfate).

87,48, Dumas ⁽⁶⁾ (dosage du chlore dans le chlorure).

87,663, Richards ⁽²⁾ (dosage du bromure).

89,697, Richards ⁽²⁾ (dosage du chlorure).

Pour le calcium :

40,3 Thénard ⁽³⁾.

40,3, Berzélius ⁽⁴⁾ (transformation de la chaux en sulfate).

40,008 Erdman et Marchand ⁽⁵⁾ (décomposition par chaleur du spath d'Islande).

40,02, Dumas ⁽⁶⁾ (dosage du chlore dans le chlorure).

39,975, Hersfeld ⁽⁷⁾ (décomposition par la chaleur du carbonate précipité).

40,142, Hinrichsen ⁽⁸⁾ (décomposition par la chaleur du spath d'Islande).

40,126, Richards ⁽⁹⁾ (analyse du chlorure).

La Commission internationale des poids atomiques a adopté pour 1909 les nombres suivants : Pour le baryum 137,37; pour le strontium 87,62; pour le calcium 40,09 ($O = 16$) :

Valence. — Les formules des différentes combinaisons du baryum, du strontium et du calcium rangent nettement ces métaux comme des corps bivalents.

COMBINAISONS AVEC L'HYDROGÈNE.

Hydrures BaH^2 ; SrH^2 ; CaH^2 .

Historique. — L'existence de ces composés a été indiquée par Winckler ⁽¹⁰⁾; il chauffait au rouge un mélange d'oxyde

(1) MARIGNAC, *Ar. Sc. Phys. nat.*, t. I, 1858, p. 218.

(2) RICHARDS, *Zeits. anorg. Chem.*, t. VIII, 1895, p. 253 et t. XLVII, 1905, p. 145.

(3) THÉNARD, *Rech. physico-chim.*, t. I, 1811, p. 50.

(4) BERZÉLIUS, *Ann. Lieb.*, t. XLVI, 1843, p. 241.

(5) ERDMAN et MARCHAND, *J. f. prakt. Chem.*, t. XXVI, 1842, p. 461; t. XXXI, 1844, p. 257; t. XXXVII, 1846, p. 75; t. L, 1850, p. 237.

(6) DUMAS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. LV, 1859, p. 129 et 190.

(7) HERSFELD, *Ber. Chem. Gesell.*, t. XXXIV, 1901, p. 559.

(8) W. HINRICHSEN, *Zeits. f. physik.*, t. XL, 1902, p. 746.

(9) RICHARDS, *J. am. S.*, t. XXIV, 1902, p. 374.

(10) WINCKLER, *Ber. Chem. Gesell.*, t. XXIV, 1891, p. 1975.

ou de carbonate de ces métaux et de magnésium dans une atmosphère d'hydrogène.

Préparation. — On les obtient :

1° En chauffant l'amalgame de baryum ou strontium dans un courant d'hydrogène (Guntz) ⁽¹⁾;

2° Par l'action de l'hydrogène à haute température sur un alliage de strontium et de cadmium (H. Gautier) ⁽²⁾;

3° En faisant agir directement au rouge sombre l'hydrogène sur le métal pour le calcium (H. Moissan) ⁽³⁾.

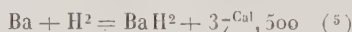
Sa préparation industrielle a été effectuée par action directe (G.-F. Jaubert) ⁽⁴⁾.

Propriétés. — Ces composés sont des corps blancs qui, lorsqu'ils sont fondus, possèdent une cassure cristalline.

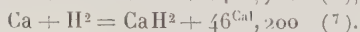
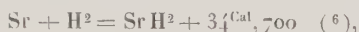
L'hydrure de baryum est fusible à + 1200°.

Leur chaleur de formation est :

Pour le baryum de



pour le strontium et le calcium



Les densités de ces hydrures sont 4,31 à 0° pour BaH²; de 1,7 pour CaH² (H. Moissan).

Sous l'action de la chaleur, ils se dissocient : celui de baryum à + 1400°; celui de strontium vers 1000°; celui de calcium dans le vide vers 600°.

Les hydrures de baryum et de strontium fixent de l'hydrogène qu'ils restituent sous l'action du vide ou d'une élévation

⁽¹⁾ GUNTZ, *Comptes rendus*, t. CXXXII, 1901, p. 963; t. CXXXIII, 1901, p. 1209. — *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XXXIII, 1905, p. 676.

⁽²⁾ H. GAUTIER, *Comptes rendus*, t. CXXXIII, 1901, p. 1005.

⁽³⁾ H. MOISSAN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. XVIII, 1899, p. 311.

⁽⁴⁾ G.-F. JAUBERT, *Comptes rendus*, t. CXLII, 1906, p. 788.

⁽⁵⁾ GUNTZ, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XXIX, 1903, p. 1000. — *Comptes rendus*, t. CXXXVI, 1903, p. 1071.

⁽⁶⁾ H. MOISSAN, *Traité de Chimie minérale*, t. III, 1904, p. 594.

⁽⁷⁾ GUNTZ et BASSETT, *Comptes rendus*, t. CXL, 1905, p. 863.

de température ; celui de calcium ne possède pas cette propriété (H. Gautier). L'hydrure de baryum pur se dissocie vers 1200° en donnant du métal à 99,4 de baryum (Guntz) ⁽¹⁾.

L'hydrure de calcium n'a pas de dissolvant connu.

Ils décomposent l'eau avec formation d'hydrogène (Winckler, H. Moissan).

Ce sont de puissants réducteurs.

Les halogènes les décomposent ; l'oxygène n'a pas d'action sur celui de strontium, même à chaud ; celui de calcium, qui est stable à l'air, même au rouge vif, n'est détruit qu'à la température du chalumeau ; il s'enflamme au-dessous du rouge dans l'oxygène.

L'azote transforme l'hydrure de baryum en azoture ; il n'agit qu'incomplètement sur celui de strontium et n'a pas d'action sur celui de calcium.

Le phosphore et le carbone transforment l'hydrure de calcium en phosphure à + 500°, en carbure à + 800°.

A cause de son pouvoir réducteur, il donne avec les oxydants des réactions qui s'effectuent avec incandescence.

L'acide nitrique fumant ne réagit pas sur l'hydrure de calcium ; l'acide sulfurique concentré est réduit à chaud ; quand ils sont étendus d'eau, ces acides décomposent aisément l'hydrure de calcium avec départ d'hydrogène ; sous l'action de l'anhydride carbonique, l'hydrure de calcium produit un formiate ; sous l'action de l'anhydride sulfureux, les hydrures de calcium et de strontium donnent naissance à des hydrosulfites (H. Moissan).

COMBINAISONS AVEC LE FLUOR.

Fluorures BaF^2 ; SrF^2 ; Ca F^2 .

État naturel. — On ne trouve guère dans la nature que le fluorure de calcium ou fluorine, généralement transparente, tantôt incolore, tantôt colorée en jaune, bleu, ou violet ; il existe en petite quantité dans les os ⁽²⁾, ainsi qu'à l'état dissous dans les eaux de Carlsbad.

⁽¹⁾ GUNTZ, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XXXIII, 1905, p. 676.

⁽²⁾ FREMY, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XLIII, 1855, p. 64.

Modes de formation. — 1° La méthode de préparation la plus ancienne consiste à traiter un chlorure du métal alcalino-terreux correspondant par une solution de fluorure de potassium ⁽¹⁾; mais lorsqu'on opère en liqueur concentrée, le précipité du fluorure alcalino-terreux est gélatineux; en solution convenablement étendue et bouillante, il est cristallin (H. Moissan) ⁽²⁾.

2° Je ne cite que pour mémoire la dissolution des carbonates alcalino-terreux dans l'acide fluorhydrique (Berzélius, Fremy) ⁽³⁾.

3° Ainsi que l'action de l'acide fluorhydrique gazeux sur les oxydes ou chlorures de ces métaux (C. Poulenc) ⁽⁴⁾.

Préparation. — On peut obtenir en une seule opération les fluorures cristallisés; ou bien préparer d'abord les fluorures amorphes et les amener ensuite à cristallisation.

Fluorures cristallisés. — Ils s'obtiennent :

1° Par l'action d'une solution de chlorure alcalino-terreux sur le fluosilicate de sodium à 250° sous pression (Scheerer et Dreschel) ⁽⁵⁾;

2° Par fusion d'un mélange d'un chlorure alcalino-terreux et d'un chlorure alcalin avec le fluorure de sodium (Røder) ⁽⁶⁾;

3° Par fusion du chlorure alcalino-terreux anhydre avec du fluorhydrate de fluorure de potassium (C. Poulenc);

4° Synthétiquement par action du fluor sur le métal (H. Moissan) ⁽⁷⁾;

5° Par fusion d'un chlorure alcalino-terreux en grand excès avec le fluorure manganeux (Ed. Defacqz) ⁽⁸⁾;

⁽¹⁾ BERZÉLIUS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2^e série, t. XXVII, 1824, p. 58.

⁽²⁾ H. MOISSAN, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. V, 1891, p. 152.

⁽³⁾ FREMY, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XLVII, 1856, p. 5 et suiv.

⁽⁴⁾ C. POULENC, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. II, 1894, p. 25.

⁽⁵⁾ SCHEERER et DRESCHER, *J. f. prakt. Chem.*, 2^e série, t. VII, 1873, p. 63 et 152.

⁽⁶⁾ RØDER, *Durch. Gotting.*, 1863, p. 9.

⁽⁷⁾ H. MOISSAN, *Le fluor et ses composés*, 1900, p. 201.

⁽⁸⁾ ED. DEFACQZ, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. I, 1904, p. 337.

6° Par double décomposition entre fluorure et chlorure alcalino-terreux (Feldmann) ⁽¹⁾.

Fluorures amorphes transformés en fluorures cristallisés.

— 1° Le fluorure amorphe est chauffé avec des chlorures alcalins fondus, ou mieux avec un mélange de chlorures alcalins et de fluorhydrate de fluorure de potassium (C. Poulenec).

2° Action de l'acide chlorhydrique pendant 10 heures à + 240° (Scheerer et Dreschel) (*loc. cit.*).

3° Le bicarbonate de soude, décomposé à chaud sous pression par l'acide chlorhydrique selon la méthode de De Senarmont ⁽²⁾ pendant 60 heures de contact à + 250° avec le fluorure amorphe, le transforme en fluorure cristallisé.

4° Action du fluorure manganéux sur le fluorure amorphe (Ed. Defacqz).

Propriétés. — Les fluorures des métaux alcalino-terreux cristallisent dans le système cubique en cubes ou en octaèdres transparents.

La densité du fluorure de baryum est de 4,828; celle du fluorure de strontium est de 2,44, et celle du fluorure de calcium de 3,183 pour la fluorine et de 3,15 pour le fluorure précipité ⁽³⁾.

Leur point de fusion est respectivement de 908° pour celui de baryum, de 902° pour celui de calcium ⁽⁴⁾.

La chaleur spécifique du fluorure de calcium est de 0,215 (Regnault) ⁽⁵⁾, de 0,209 (Kopp) ⁽⁶⁾; son coefficient de dilatation est de 0,00062 (Kopp) ⁽⁷⁾.

(1) FELDMAN, *Brevet allemand*, n° 44 491, 1887.

(2) DE SENARMONT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XXXII, 1851, p. 156.

(3) SCHROEDER et H. MOISSAN, *Traité de Chimie minérale*, t. III, p. 515.

(4) MAGNUS, *Ann. Chim. Pogg.*, t. XX, 1830, p. 482. — CARNELLEY, *J. Chem. Soc.*, t. XXXIII, 1878, p. 273.

(5) REGNAULT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. I, 1841, p. 129.

(6) KOPP, *Ann. Lieb. Supp.*, t. III, 1865, p. 289.

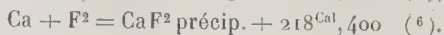
(7) KOPP, *Idem*, t. LXXXI, 1852, p. 46.

La constante diélectrique de la fluorine est de 6,8 ⁽¹⁾; indice de réfraction pour la raie D_n = 1,434 ⁽²⁾.

Leur chaleur de formation est de :



Quelques fluorines émettent, quand on les brise, une odeur spéciale qui serait due à des traces de fluor libre inclus dans les cristaux (Becquerel et H. Moissan) ⁽⁴⁾.



Ces fluorures sont peu solubles dans l'eau froide ou chaude; celui de calcium est insoluble dans l'eau froide; leur solubilité croît du fluorure de calcium à celui de baryum; ils sont partiellement solubles dans les acides; décomposables par l'acide sulfurique; l'acide chlorhydrique gazeux transforme au rouge le fluorure de strontium en chlorure, avec départ d'acide fluorhydrique.

Très fortement chauffés au contact de l'air, ils s'oxydent partiellement; il y a formation d'oxyfluorure.

Le chlore sec donne au rouge, avec le fluorure de calcium, un fluochlorure.

Le fluorure de calcium est décomposé par la vapeur d'eau au rouge et par les carbonates alcalins fondus; le sulfate d'alumine le transforme rapidement à chaud en sulfate de calcium et fluorure d'aluminium (Friedel) ⁽⁷⁾.

Le phosphate de soude au rouge peut donner naissance à des cristaux d'apatite ⁽⁸⁾.

⁽¹⁾ P. CURIE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XVII, 1889, p. 385.

⁽²⁾ H. MOISSAN, *Traité de Chimie minérale*, t. III, 1904, p. 515.

⁽³⁾ BERTHELOT, *Thermochimie*, 1897.

⁽⁴⁾ BECQUEREL et MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXI, 1890, p. 669.

⁽⁵⁾ GUNTZ, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. III, 1884, p. 37.

⁽⁶⁾ GUNTZ, *Id.*, t. III, 1884, p. 5.

⁽⁷⁾ FRIEDER, *Bull. Soc. Chim.*, 1^{re} série, t. XXI, 1874, p. 241.

⁽⁸⁾ BRIEGLER, *Ann. Lieb.*, t. XCVII, 1856, p. 95.

Fluorhydrate de fluorure.

Ces composés paraissent peu stables. L'existence de celui de baryum a été affirmée par Fremy; celui de calcium répond à la formule



c'est le plus connu; il s'obtient en traitant la chaux par l'acide concentré en excès et en évaporant à basse température; il est décomposé par l'eau bouillante.

Celui de strontium n'a pas été signalé.

COMBINAISONS AVEC LE CHLORE.

On ne connaît bien que les bichlorures; les sous-sels n'ont été obtenus jusqu'ici que rarement et leur étude est loin d'être complète.

Protochlorures MCl.

Leur existence a été signalée par de nombreux auteurs: par tous ceux qui avaient pour but l'isolement des métaux de ce groupe. C'est Limb ⁽¹⁾ le premier qui a signalé l'existence du composé BaCl.

On peut l'obtenir en chauffant lentement un mélange en quantités équivalentes de Ba + BaCl² dans une nacelle en fer, placée dans un tube de porcelaine où l'on fait le vide et chauffé à 850°; il est difficile d'avoir ce composé pur, car si l'on chauffe vers 1000° pour le fondre, il se dissocie (Guntz) ⁽²⁾.

L'étude de ces corps est très intéressante, car elle pourrait expliquer les insuccès éprouvés par tous ceux qui électrolysèrent les composés halogénés de ces métaux; ils opposent en

(1) LIMB, *Comptes rendus*, t. CXII, 1891, p. 1434.

(2) GUNTZ, *Comptes rendus*, t. CXXXVI, 1903, p. 749. — *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXIX, 1903, p. 490. — *Ann. de Chim. et Phys.*, 8^e série, 1905, t. IV, p. 1 et suiv.

effet une grande résistance au passage du courant et se diffusent dans la masse du chlorure; l'électrolyse s'arrête sans formation de métal; ils dégagent, sous l'action de l'eau, de l'hydrogène, ce qui a pu les faire prendre pendant quelque temps pour le métal. Guntz et H. Bassett n'ont pu obtenir de sous-sel de calcium pur; les propriétés des produits qu'ils ont isolés étaient dues à la présence d'impuretés dans leur masse⁽¹⁾.

Bichlorures BaCl_2 ; SrCl_2 ; CaCl_2 .

Ces composés se préparent à l'état anhydre et à l'état cristallisé.

Chlorures anhydres. — On peut les obtenir :

- 1° Par l'action du chlore sur le métal;
- 2° Par l'action du chlore sur les oxydes anhydres;
- 3° Par l'action à chaud du gaz chlorhydrique sur les oxydes.

Préparation. — Leur méthode de préparation consiste à dessécher le chlorure hydraté dans un courant de gaz chlorhydrique, afin d'éviter l'action de l'oxygène; pendant le refroidissement on fait passer un courant d'azote mélangé de gaz chlorhydrique; puis, finalement, un courant d'air.

Propriétés. — Ces composés anhydres et fondus sont incolores et vitreux. •

Le chlorure de baryum a pour densité.....	3,82 à 3,86
» strontium a pour densité.....	2,96 à 3,05
» calcium a pour densité.....	2,12 à 2,24

Leur point de fusion est :

Chlorure de baryum.....	847°, 920°, 915°
» strontium.....	830° à 910°
» calcium.....	} 700° à 800° 735° (Le Chatelier) ⁽²⁾

⁽¹⁾ GUNTZ et H. BASSETT, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XXXV, 1906, p. 404 et suiv.

⁽²⁾ LE CHATELIER, *Bull. Soc. Chim.*, 2^e série, t. XLVII, 1887, p. 300.

Leur chaleur spécifique est :

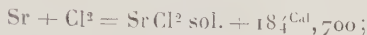
Chlorure de baryum....	}	de 14° à 98° = 0,08957	
» strontium...		de 16° à 47° = 0,0902	
» calcium		de 13° à 98° = 0,1199	
		de 23° à 90° = 0,16419	(Regnault) (1)

Leur chaleur de formation est :

Chlorure de baryum



Chlorure de strontium



Chlorure de calcium



Ces chlorures sont solubles dans l'eau ; leur solubilité croît du baryum au calcium ; celle de ce dernier peut être considérée comme une véritable réaction chimique ; leur solubilité décroît en présence de l'acide chlorhydrique et diminue au fur et à mesure de la concentration de l'acide ; cette insolubilité partielle croît du calcium au baryum ; dans l'alcool leur solubilité croît du baryum, qui est presque insoluble dans l'alcool absolu, au calcium qui, lui, s'y dissout en formant une véritable combinaison ; de ces dissolutions on peut extraire par évaporation un corps cristallisé $\text{CaCl}^2, 3\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$ (Heindl) (2).

Le chlorure de calcium se combine avec les alcools isobutylique, amylique ; l'éther acétique, la phénylhydrazine, l'aniline.

Ces chlorures sont attaqués par le brome entre 200° et 300° et, dans ces limites de température, la proportion de chlore déplacé dépend de la masse de brome employée pour le chlorure de baryum ; pour celui de strontium, elle dépend de la

(1) REGNAULT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. I, 1841, p. 129.

(2) HEINDL, *Monatsch.*, t. II, 1881, p. 200.

température (Potilitzin) ⁽¹⁾; ce déplacement s'effectue pour celui de calcium entre 400° et 500° (Berthelot) ⁽²⁾.

Fondus au contact de l'air, ils s'oxydent et deviennent alcalins; sous l'action de la vapeur d'eau, ils se décomposent au rouge avec formation d'acide chlorhydrique.

Les chlorures de strontium et de calcium sont réduits par le magnésium au rouge ⁽³⁾.

L'anhydride azoteux décompose partiellement le chlorure de calcium; l'acide phosphorique et l'acide borique le décomposent également; à haute température, le carbonate de baryum, le sulfure de baryum, le sulfure de calcium, le nitrate de potasse, le carbonate de magnésie donnent, avec le chlorure de calcium fondu, des réactions de double décomposition.

Les trois chlorures alcalino-terreux réagissent sur le gaz ammoniac, mais d'une manière différente; le chlorure de baryum absorbe l'ammoniac sous pression, mais l'abandonne à l'air; la combinaison $\text{BaCl}^2, 4\text{AzH}^3$ possède à 0° une tension de 541^{mm} de mercure (Joannis) ⁽⁴⁾.

Les chlorures de strontium et de calcium, et surtout ce dernier, absorbent l'ammoniac sec en se transformant en composé $\text{SrCl}^2, 8\text{AzH}^3$, $\text{CaCl}^2, 8\text{AzH}^3$; toutes les causes de dissociation agissent pour les décomposer; la combinaison du chlorure de calcium ammoniacal comprendrait trois étapes $\text{CaCl}^2, 8\text{AzH}^3$; 4AzH^3 ; 2AzH^3 ⁽⁵⁾.

Chlorures hydratés. — Les chlorures anhydres forment avec l'eau un certain nombre d'hydrates.

Ceux qui ont été isolés ou déterminés sont :

Pour le baryum : 3 hydrates; un mono, un bi, un hexahydrate (ce dernier n'a pas été isolé);

Pour le strontium : 2 hydrates, un bi et un hexahydrate;

⁽¹⁾ POTILITZIN, *Ber. Chem. Gesell.*, t. VII, 1874, p. 733; t. VIII, 1875, p. 766. — *J. Soc. phys. chim. russe*, t. XXV, 1898, p. 418.

⁽²⁾ BERTHELOT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. XXIX, 1883, p. 348.

⁽³⁾ SEUBERT et SCHMIDT, *Ann. Lieb.*, t. CCLXVII, 1892, p. 218.

⁽⁴⁾ JOANNIS, *Comptes rendus*, t. CXII, 1891, p. 339.

⁽⁵⁾ ISAMBERT, *Comptes rendus*, t. LXXXVI, 1878, p. 968.

Pour le calcium : 5 hydrates, un mono, un bi, 2 tétra isomères et un hexahydrate.

Les plus connus sont pour tous ces composés les hydrates à $2\text{H}^2\text{O}$ et à $6\text{H}^2\text{O}$.

Hydrates à $2\text{H}^2\text{O}$. — Le chlorure de baryum, couramment désigné comme chlorure de baryum hydraté, possède cette composition. C'est, par conséquent, le plus important des chlorures hydratés de baryum.

Celui de calcium se dépose quand on fait cristalliser au-dessus de $38^{\circ},4$ une solution de chlorure de calcium contenant 120 parties de chlorure pour 100 d'eau, ou en faisant cristalliser les solutions chlorhydriques de chlorure (Ditte) ⁽¹⁾. Quant à celui de strontium qui se dépose également dans les mêmes circonstances, on peut encore l'obtenir en faisant agir le gaz chlorhydrique sur l'hexahydrate ou lorsqu'on fait cristalliser les solutions aqueuses de chlorure entre 90° et 130° (Etard) ⁽²⁾.

Préparations. — A cause de l'importance de celui de baryum, ses préparations sont surtout d'ordre industriel. Ce sont :

1° Fusion du sulfate de baryte avec le chlorure de calcium, suivie d'un lessivage de la masse;

2° Fusion de la barytine avec du chlorure de manganèse en présence du charbon, ou encore de la barytine avec le chlorure de calcium en présence de charbon ou de fer;

3° Transformation de la barytine en sulfure, puis décomposition de celle-ci par l'acide chlorhydrique;

4° Décomposition du carbonate de baryte par le chlorhydrate d'ammoniaque ou le chlorure de calcium;

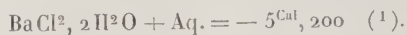
5° Double décomposition entre le sulfure de baryum et le chlorure de calcium au rouge en présence du gaz carbonique.

Propriétés. — Ce sont des sels incolores; celui de baryum cristallise en tables rhombiques d'une densité de 3,05 à 3,097.

(1) DITTE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. XXII, 1881, p. 558.

(2) ÉTARD, *Comptes rendus*, t. CVIII, 1891, p. 854.

Il se dissout dans l'eau avec absorption de chaleur



Le chlorure de baryum hydraté est peu soluble dans l'alcool (alcool à 80°, 100 parties d'alcool en dissolvant 0,5); il ne s'effleurit pas; il se déshydrate au contact de l'alcool et absorbe de l'eau au contact de l'air humide.

Sous l'action de la chaleur même à 100°, il donne de suite le sel anhydre; l'acide nitrique le transforme partiellement en nitrate de baryum.

Hydrates à 6H₂O. — Si l'hydrate à 2H₂O est le composé le plus courant parmi les chlorures hydratés de baryum, par contre c'est celui à 6H₂O qui parmi les chlorures de calcium et de strontium hydratés est le plus habituellement obtenu; celui de baryum n'a pas été isolé. Toutes les solutions de chlorure de strontium au-dessous de 40° donnent de l'hydrate à 6H₂O.

Préparations. — 1° Par dissolution de la strontiane et de la chaux ou de leur carbonate dans l'acide chlorhydrique étendu;

2° Par action du carbonate de strontium sur le chlorure de calcium à haute température;

3° Par action du sulfure de strontium sur le chlorure de calcium en présence d'acide carbonique.

Propriétés. — Ce sont des sels incolores; ceux de strontium et de calcium sont isomorphes; ils forment de longues aiguilles hexagonales de densité 1,92 à 2 pour celui de strontium, de 1,645 à 1,654 pour celui de calcium; leur point de fusion est respectivement de 112° et de 28° à 30° (1).

Le chlorure de calcium à 6H₂O, sous l'action de l'air sec et par élévation de température, perd une partie de son eau; à 200°, sous la pression de 760^{mm}, il abandonne 4H₂O.

L'ammoniaque se dissout en plus grande quantité dans la solution de chlorure de calcium que dans l'eau; cette dissolution se décompose du reste sous influence d'une élévation de

(1) Voir pour toutes les constantes physiques, *Table de Landolt et Bernstein*.

température. Les solutions de chlorure de calcium soumises à l'électrolyse se transforment, suivant les circonstances, en hypochlorite, chlorate ou perchlorate.

Fluochlorures BaFCl; SrFCl; CaFCl.

Berzélius ⁽¹⁾ indiqua que le fluochlorure de baryum pouvait se former en faisant agir l'ammoniaque sur une solution de fluorure de baryum dans l'acide chlorhydrique.

Røder ⁽²⁾ le préparait en fondant 1 partie de fluorure avec 5 à 6 parties de chlorure de baryum avec addition d'une petite quantité de chlorure de sodium.

C. Poulenc ⁽³⁾ obtenait également le fluochlorure de baryum comme produit secondaire de la préparation du fluorure de baryum cristallisé en partant du fluorure amorphe qu'il traitait par les chlorures alcalins fondus.

Préparation. — Les fluochlorures alcalino-terreux se préparent facilement en chauffant vers 1000°, pendant 2 heures environ, un mélange de fluorure manganeux et de chlorure de baryum dans les proportions suivantes : 1 fois le poids moléculaire du fluorure pour 2 fois celui du chlorure.

Le produit fondu formé est d'abord lavé à l'eau froide puis à l'alcool à 90°, puis finalement à l'alcool absolu (Ed. Defacqz) ⁽⁴⁾.

Propriétés. — Les fluochlorures alcalino-terreux sont des corps qui se présentent en beaux cristaux transparents et incolores.

Ils ont une densité de 4,51 à + 18° pour celui de baryum, de 4,18 pour celui de strontium, de 3,07 pour celui de calcium. Soumis à l'action de la chaleur, ils se décomposent; ils sont insolubles et indécomposables par l'alcool à 90° froid ou chaud;

(1) BERZÉLIUS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2^e série; t. XXIV, 1823, p. 61.

(2) RØDER, *Dissert. Göttingen*, 1863, p. 9.

(3) C. POULENC, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. II, 1894, p. 5 et suiv.

(4) ED. DEFACQZ, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. I, 1904, p. 352.

ils sont plus ou moins lentement décomposables par l'eau froide; les composés calciques sont les plus facilement dissociables (Ed. Defacqz).

COMBINAISONS AVEC LE BROME.

Bromures Ba Br^2 ; Sr Br^2 ; Ca Br^2 .

Comme les chlorures, les bromures existent à l'état anhydre et à l'état hydraté.

Bromures anhydres. — Ils prennent naissance par l'action du brome sur le métal ou l'oxyde.

Préparation. — Ils s'obtiennent tous trois par dessiccation du bromure hydraté correspondant dans une atmosphère de gaz bromhydrique.

Propriétés. — Ce sont des sels incolores, déliquescents, solubles dans l'eau et dans l'alcool; le bromure de calcium se combine à l'alcool éthylique en formant $\text{Ca Br}^2, 3 \text{C}^2\text{H}^6\text{O}$; ils ont une densité de 4,23 pour celui de baryum, de 4,41 pour celui de strontium, de 3,32 pour celui de calcium; leur point de fusion est respectivement de 812° , 507° , 680° ; leur chaleur de formation est :



celle de dissolution est :



Leur action vis-à-vis du gaz ammoniac est différente; celui de baryum ne l'absorbe pas: celui de strontium donne la combinaison $2 \text{Sr Br}^2, \text{Az H}^3$ et celui de calcium la combinaison $\text{Ca Br}^2, 6 \text{Az H}^3$; le bromure de calcium se combine aussi à l'aniline.

Bromures hydratés. — Les bromures anhydres forment avec l'eau un certain nombre de combinaisons : 2 pour le baryum, 4 pour le strontium, 2 pour le calcium.

Comme les chlorures correspondants, les bromures les plus couramment employés ne possèdent pas la même hydratation; pour le baryum c'est celui à $2\text{H}^2\text{O}$, pour le strontium celui à $6\text{H}^2\text{O}$, pour le calcium celui à $3\text{H}^2\text{O}$, qu'on obtient le plus facilement.

Préparation. — D'une façon générale, on peut dire que ces composés s'obtiennent chaque fois que de l'acide bromhydrique tout formé ou capable de se produire dans la réaction est en présence d'un carbonate alcalino-terreux ou d'un oxyde de ces métaux.

Ils se préparent :

1° Par dissolution d'un carbonate ou d'un oxyde dans l'acide bromhydrique;

2° Par l'action du brome ou du bromure de soufre sur un oxyde;

3° Par l'action du brome et de l'eau sur le sulfure correspondant;

4° Par l'action du brome, de l'eau et de l'oxyde correspondant en présence du fer métallique;

5° Par l'action du brome, de l'eau et du phosphore sur l'oxyde ou le carbonate.

Hydrates à $2\text{H}^2\text{O}$. — Il existe un bibromure de strontium à $2\text{H}^2\text{O}$; mais c'est surtout celui de baryum qui cristallise avec cette hydratation. Ce sont ses propriétés que nous énumérerons.

Propriétés. — Il se présente sous la forme de fines aiguilles ou de gros cristaux orthorhombiques isomorphes du chlorure de baryum bihydraté, d'une densité de 3,69; ils sont stables à l'air, solubles dans l'eau et dans l'alcool; soumis à l'action de la chaleur, ils perdent la première molécule d'eau à $+75^\circ$ et la seconde vers $+120^\circ$.

Hydrates à $3\text{H}^2\text{O}$. — C'est surtout le bromure de calcium hydraté dont il s'agit. C'est le bromure commercial le plus fré-

quent, celui qui se dépose de ses solutions dans les conditions normales de température et de pression.

Propriétés. — Il se présente en aiguilles incolores, brillantes, très hygroscopiques, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Son point de fusion est de 80° .

En solution, sous l'action du courant électrique, il se transforme en hypobromite et surtout en bromate.

C'est le plus soluble dans l'eau de tous ces bromures hydratés.

Hydrates à $6H^2O$. — C'est surtout le bromure de strontium qui cristallise avec ce nombre de molécules d'eau.

Celui de calcium peut s'obtenir en refroidissant la solution de bromure qui, normalement, laisserait cristalliser l'hydrate à $3H^2O$.

Propriétés. — L'hydrate de strontium à $6H^2O$ est isomorphe avec le chlorure de même hydratation; sa densité est de 2,358; il est inaltérable à l'air et très soluble dans l'eau.

Perbromure. — On n'a signalé que celui de baryum.

Fluobromures $BaFBr$; $SrFBr$; $CaFBr$.

On les obtient par un procédé semblable à celui qui a été employé pour les fluochlorures.

Préparation. — On chauffe, à l'abri de l'air, un mélange de fluorure manganéux et de bromure alcalino-terreux anhydre pendant 1 heure 30 minutes environ entre 800° et 1000° . La masse fondue est traitée par l'alcool à 90° .

Propriétés. — Ce sont de beaux cristaux lamellaires, incolores et transparents, celui de baryum a une densité de 4,96 à $+18^{\circ}$, celui de strontium de 4,06, celui de calcium de 3,15.

L'eau froide paraît sans action (elle agit comme sur les fluochlorures); celui de calcium est le plus facilement dissociable; la température accentue cette réaction; les acides chlorhydrique

et azotique les décomposent à chaud; l'acide sulfurique concentré réagit dès la température ordinaire (Ed. Defacqz) ⁽¹⁾.

Chlorobromure Ba Cl². Ba Br².

Il prend naissance par l'union des sels fondus (Berthelot) ⁽²⁾.

COMBINAISONS AVEC L'IODE.

Iodures Ba I²; Sr I²; Ca I².

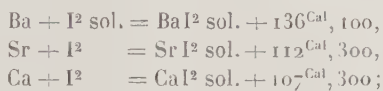
Ces composés existent également à l'état anhydre et à l'état hydraté.

IODURES ANHYDRES. — Ils peuvent se former soit directement par l'action de l'iode sur les métaux, soit par l'action de l'iode sur l'oxyde.

Préparation. — On les obtient par déshydratation et fusion soit dans un courant de gaz iodhydrique ou d'hydrogène, ou dans un courant de carbure d'hydrogène ou de gaz d'éclairage.

Propriétés. — Ce sont des sels incolores, cristallisés en larges lamelles d'une densité de 4,917 pour celui de baryum, de 4,415 pour celui de strontium; le point de fusion de l'iodure de calcium anhydre est de 631° à 708°.

Leur chaleur de formation est :



celle de dissolution est :



Ces composés sont solubles dans l'alcool.

(1) ED. DEFACQZ, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. I, 1904, p. 355.

(2) BERTHELOT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. XXIX, 1883, p. 346.

Fondus au contact de l'air, ils s'oxydent avec perte d'iode; celui de calcium se transforme même intégralement en chaux pure (Berthelot) ⁽¹⁾.

IODURES HYDRATÉS. — Comme pour les composés halogénés précédents, les iodures anhydres forment un certain nombre de combinaisons hydratées, mais il est difficile de fixer combien chacune de ses combinaisons renferment de molécules d'eau; le nombre n'est pas bien déterminé pour l'iodure de baryum; il est de 6^{mol} ou 7^{mol} pour celui de strontium et de 6^{mol} ou 8^{mol} pour celui de calcium.

Préparation. — D'une manière générale on obtient ces composés en faisant agir l'acide iodhydrique tout préparé ou pouvant s'obtenir dans la réaction sur l'oxyde ou le carbonate correspondant.

Les principales méthodes sont :

1° Action de l'acide iodhydrique en solution sur les oxydes ou les carbonates alcalino-terreux;

2° En faisant agir l'iode sur les carbonates en présence de la limaille de fer;

3° Par l'action de l'iode et de l'eau sur les sulfures alcalino-terreux;

4° Par l'action de l'iode et du phosphore sur un lait des oxydes alcalino-terreux correspondants;

5° Action de l'iode sur les sulfites de ces métaux.

Hydrate à 2 ou 3H²O. — L'iodure alcalino-terreux qui cristallise le plus habituellement avec cette hydratation est celui de baryum.

Il est difficile de pouvoir déterminer d'une façon indiscutable le nombre de molécules d'eau que ces composés possèdent à cause de leur grande déliquescence.

L'iodure ordinaire, le plus fréquent, serait à 7H²O (Croft) ⁽²⁾, (Thomsen) ⁽³⁾, (Beckman) ⁽⁴⁾; suivant Lescœur, l'évapo-

(1) BERTHELOT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. XV, 1878, p. 191.

(2) CROFT, *J. f. prakt. Chem.*, t. LXVIII, 1856, p. 402.

(3) THOMSEN, *Ber. Chem. Gesell.*, t. X, 1877, p. 1343.

(4) BECKMAN, *J. prakt. Chem.*, t. XXVI, 1882, p. 385; t. XXVII, 1883, p. 126.

ration de solutions concentrées donnerait l'hydrate à $6\text{H}^2\text{O}$.

Une forte évaporation donnerait l'hydrate à 2^{mol} ou 3^{mol} . Tous ces sels à 125° fournissent le monohydrate (Beckman).

L'iodure de baryum est très soluble dans l'eau et soluble dans l'alcool; il forme assez facilement des iodures doubles avec les iodures de zinc, de cadmium, de plomb, de mercure, d'antimoine, d'étain,

Hydrate à 6 ou $7\text{H}^2\text{O}$. — C'est l'iodure de strontium qui cristallise le plus fréquemment avec cette quantité de molécules d'eau. D'après Tassilly, quand il est obtenu par cristallisation à 60° , il contiendrait $7\text{H}^2\text{O}$; il est soluble dans l'eau avec absorption de chaleur; il donne, avec l'iodure de plomb, un composé double.

Hydrate à 6 ou $8\text{H}^2\text{O}$. — L'iodure de calcium possède couramment ce nombre de molécules d'eau; il est très soluble dans l'eau; il s'y dissout avec dégagement de chaleur; sa solution donne avec l'iode un periodure; il forme avec l'iodure de plomb un sel double cristallisable.

Fluoiodes BaFI ; SrFI ; CaFI .

Préparation. — Ils se préparent comme les fluochlorures et les fluobromures en chauffant à fusion vers 800° , pendant 1 heure environ, un mélange de fluorure manganeux avec l'iodure correspondant dans la proportion de 1^{mol} du premier pour 2^{mol} du second; la masse fondue est traitée ensuite par l'alcool absolu froid (Ed. Defacqz) ⁽¹⁾.

Propriétés. — Ils sont formés de belles tables incolores et transparentes, mais qui, au contact de l'air, mettent en liberté une petite quantité d'iode et prennent une légère teinte jaune.

Leur densité est de $5,21$ à $+18^\circ$ pour celui de baryum et de $4,5$ à $+18^\circ$ pour celui de strontium; ils sont décomposables par l'eau froide ou chaude et par les dissolutions acides; ils sont insolubles et indécomposables par l'alcool absolu froid ou par l'éther anhydre.

⁽¹⁾ ED. DEFACQZ, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. I, 1904, p. 337.
— *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 197.

COMBINAISONS AVEC L'OXYGÈNE.

Les métaux alcalino-terreux donnent avec l'oxygène des protoxydes et des bioxydes anhydres qui, avec l'eau, forment des hydrates.

Protoxydes anhydres BaO; SrO; CaO.

Parmi ces composés, le plus important est celui de calcium.

Préparation. — On les obtient à l'état amorphe :

1° Par calcination du nitrate correspondant; celui de baryum demande, sous la pression normale, une température élevée;

2° Par la calcination des carbonates; leur décomposition est favorisée par la vapeur d'eau; la température nécessaire à la décomposition s'élève du calcium au baryum; le carbonate de ce dernier métal ne se décompose, à haute température, qu'en présence du charbon.

A l'état cristallisé. — Les protoxydes se forment sous cet état en calcinant, lentement et en suivant certaines précautions ⁽¹⁾, les nitrates de ces métaux, ou encore par calcination de l'hydrate amorphe entre 1400° et 2000°, suivant le protoxyde.

Mais le moyen le plus simple et qui permet d'en avoir de grandes quantités consiste à soumettre l'oxyde amorphe à la température de l'arc dans le four électrique (H. Moissan) ⁽²⁾.

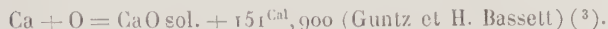
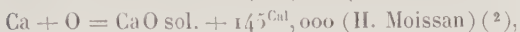
Propriétés. — Quand ils sont amorphes, ils se présentent sous l'aspect d'une masse d'un blanc grisâtre; d'un blanc plus pur quand ils sont cristallisés; leur densité est de 5,45 ou 4,73 (Karsten) pour la baryte, de 4 à 4,6 pour la strontiane et de 3,15 à 3,30 pour la chaux amorphe suivant la température à laquelle elle a été portée; la chaux cristallisée a une densité de 3,40 (H. Moissan) ⁽³⁾.

⁽¹⁾ BRÜGELMAN, *Ann. Ph. Ch., Wied.*, t. II, 1887, p. 466; t. IV, 1878, p. 277. — *Z. f. anorg. Ch.*, t. X, 1895, p. 415.

⁽²⁾ H. MOISSAN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. IV, 1895, p. 137.

⁽³⁾ H. MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXXXIV, 1902, p. 138.

Leur chaleur de formation est :



Le fluor réagit à froid sur la baryte et la chaux avec incandescence; le chlore sec ne se combine à la chaux qu'à partir de 300°; le soufre n'a d'action qu'à haute température, ainsi que l'arsenic qui, avec la chaux, donne un mélange d'arséniure et d'arséniate.

Le carbone réduit ces trois protoxydes à la température de l'arc avec formation de carbure correspondant.

Le siccium, le bore, le titane sont oxydés au four électrique par la chaux.

Les métaux, tels que le potassium, le sodium, le magnésium, l'aluminium, réagissent quelquefois énergiquement sur ces trois protoxydes (Békétoff, Winckler, H. Moissan, Guntz); mais si le magnésium réduit la chaux vers 1000°, le calcium décompose la magnésie quantitativement en donnant du magnésium pur; l'aluminium donnerait vers 1200° avec la baryte et la strontiane les métaux correspondants (Guntz) (4). Le manganèse, le fer, le nickel et le cobalt sont oxydés par la chaux à la température de l'arc électrique; le chrome, dans ces conditions, donne des chromites cristallisés (E. Dufau) (5); le platine, dans ces mêmes conditions de température, est également attaqué par la chaux.

Le gaz chlorhydrique sec a peu d'action à froid, mais l'attaque s'effectue sous une faible élévation de température; l'hydrogène sulfuré gazeux sec ne réagit pas non plus à froid sur aucun de ces protoxydes; mais à chaud, il y a généralement formation d'oxysulfure. Le gaz sulfureux sec donne nais-

(1) GUNTZ, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXIX, 1903, p. 490.

(2) H. MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXXVIII, 1899, p. 384.

(3) GUNTZ et H. BASSETT, *Comptes rendus*, t. CXL, 1905, p. 863.

(4) GUNTZ, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. I, 1907, p. 51. — *Comptes rendus*, t. CXLIII, 1906, p. 339.

(5) E. DUFAU, *Comptes rendus*, t. CXXI, 1895, p. 639.

sance, suivant la température (300° à 500°), à des sulfites ou des mélanges de sulfites et sulfures.

L'acide carbonique gazeux n'est pas fixé à froid par aucun de ces protoxydes; mais cette fixation s'effectue à chaud ou après échauffement préalable du produit.

La baryte, la strontiane, la chaux s'hydratent avec une très grande énergie, selon les équations



Leur vitesse d'hydratation dépend de la température à laquelle ces substances ont été préparées ou préalablement portées.

Ces oxydes réagissent sur les alcools : la baryte, plus énergiquement sur l'alcool méthylique et éthylique, la chaux sur l'alcool éthylique, propylique et la glycérine; on doit considérer ces combinaisons comme des composés d'addition (de Forcrand) ⁽¹⁾.

Protoxydes hydratés.

Préparation. — 1° Par déplacement de la base hydratée d'une dissolution métallique par une autre base;

2° Ou mieux par l'action de l'eau sur l'oxyde anhydre.

Procédés industriels. — Si la méthode industrielle de la préparation de la chaux hydratée consiste à appliquer le second procédé indiqué précédemment, il n'en est pas de même pour la baryte et la strontiane; ces dernières sont d'un prix assez élevé; la décomposition de leur carbonate ne se faisant pas par l'action de la chaleur seule, ils ne peuvent donner immédiatement, comme celui de calcium, l'oxyde pur :

1° On décompose, à haute température, le sulfure de baryum ou de strontium (provenant de la réduction du sulfate naturel par le charbon) par la vapeur d'eau surchauffée.

(¹) DE FORCRAND, *Comptes rendus*, t. CXIX, 1891, p. 1266; t. CXX, 1895, p. 737.

2° On traite le sulfure de baryum ou de strontium, en présence de l'eau, par les oxydes de zinc, de cuivre ou de plomb; par double décomposition, les sulfures de ces métaux restent insolubles.

3° On oxyde le sulfure de baryum ou de strontium par l'action combinée de l'air et des boues de manganèse.

4° On décompose au rouge les carbonates de baryum et de strontium par le charbon; on lessive ensuite la masse.

5° On traite, au four électrique, le sulfure de baryum avec du charbon en présence d'un métal; on obtient du sulfure du métal et du carbure de baryum qu'on décompose par l'eau (Limb) ⁽¹⁾.

6° Au four électrique la réduction partielle du sulfate par le charbon donne du sulfure et du sulfate non réduit qui, en réagissant l'un sur l'autre, produisent un dégagement de gaz sulfureux, et il reste de la baryte (Bradley et Jacobs) ⁽²⁾.

7° Par électrolyse d'une solution de chlorure et de sulfure de baryum; il se produit de la baryte à la cathode (Brochet et Ranson) ⁽³⁾.

Composition des hydrates. — L'hydrate de chaux amorphe possède une composition très voisine de la formule $\text{Ca}(\text{OH})^2$, mais il n'en est pas de même des oxydes de strontium et de baryum qui, plus solubles dans l'eau que l'oxyde de calcium, peuvent donner, comme les dissolutions de sels métalliques, des hydrates différents, suivant les conditions dans lesquelles on en effectue les cristallisations.

Les hydrates de strontiane et de baryte, qu'on obtient le plus fréquemment par évaporation de leurs solutions, correspondent à 8 ou 9 H^2O pour le strontium [$\text{Sr}(\text{OH})^2 + 8 \text{H}^2\text{O}$] et à 7, 8 ou 9 H^2O pour le baryum.

Hydrates de formule $\text{M}(\text{OH})^2$. — C'est à cette formule que correspond l'hydrate de chaux qu'on rencontre le plus fréquemment.

(¹) LIMB, *Brevet français*, n° 294727.

(²) BRADLEY et JACOBS, *Zeits. f. Élect.*, t. VII, 1900, p. 425.

(³) BROCHET et RANSON, *Brevet français*, n° 302618, 1900.

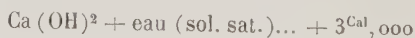
Les hydrates de strontiane et de baryte qui possèdent cette composition s'obtiennent en séchant, vers 110° pour l'un et 75° pour l'autre, l'hydrate à 1^{mol} d'eau



qui eux-mêmes proviennent de l'hydrate à 8H²O que nous étudierons plus loin.

L'hydrate de chaux Ca(OH)², qui est préparé par extinction du produit anhydre, est une poudre amorphe qui, dans de certaines circonstances, peut prendre la forme cristalline. Sa densité à l'état amorphe est de 2,078; à l'état cristallisé elle est de 2,236 (celui de baryte a pour densité 4,49, celui de strontiane 3,625); elle est soluble dans l'eau (eau de chaux) et sa solubilité dépend de la température à laquelle l'oxyde anhydre a été préparé et de son mode d'extinction; en suspension dans l'eau, elle constitue le lait de chaux.

La chaleur de dissolution de cet hydrate est



L'hydrate de chaux agit comme une base énergique donnant avec les acides des sels incolores, si les acides sont eux-mêmes incolores; il déplace l'ammoniaque de ses sels, donne avec le sulfure de carbone, quand il est sous la forme de lait, des cristaux de formule complexe.

La strontiane et la chaux forment, avec les liquides sucrés, des sucrates calciques et strontianiques solubles dans l'eau, de sorte que la solubilité de la chaux dans une solution sucrée est plus grande que dans l'eau pure.

Hydrates de formule M(OH)², H²O. — Ces composés sont de peu d'importance; ce sont des hydrates de baryte et de strontiane qui se forment lorsqu'on soumet les hydrates normaux (à 8H²O) au vide sec; celui de chaux est une poudre granuleuse qui s'obtient quand on éteint l'oxyde avec un excès d'eau vers 6° à 7° suivi d'un *refroidissement*.

Hydrates de formule M(OH)², 8H²O. — Ce sont ceux que nous appellerons les *hydrates normaux* de baryte et de stron-

tiane; nous avons vu qu'ils sont à 7, 8 ou 9 H^2O pour l'un et à 7 ou 8 H^2O pour l'autre.

Le plus souvent ce sont des cristaux tétragonaux (quelquefois octaédriques pour l'hydrate de baryte) d'une densité de 1,656 à 2,188; fusibles à $78^{\circ},5$ pour l'hydrate de baryte et d'une densité de 1,396 pour celui de strontiane.

Leur chaleur de dissolution est :



Elles agissent comme des bases puissantes. Le chlore convertit les hydrates cristallisés de strontiane en chlorate et chlorure; l'acide carbonique est absorbé par l'hydrate jusqu'à sa transformation complète en carbonate.

MORTIERS.

Cuisson de la chaux. — Toutes les variétés de calcaires naturels peuvent servir à la fabrication de la chaux; la température doit être élevée, la plus basse qui soit nécessaire est voisine de 900° ; cette décomposition se fait dans des fours qui, suivant leur disposition, ont une marche différente et sont dits *intermittents* ou *continus*.

La pureté des calcaires employés ainsi que la température de cuisson influent sur la qualité de la chaux obtenue; elle est d'autant plus pure que les calcaires naturels l'étaient eux-mêmes et que la cuisson a été faite à une plus basse température.

La pulvérisation de la chaux cuite se fait simplement; nous avons déjà dit que, mouillée avec une petite quantité d'eau, elle s'hydrate avec un grand dégagement de chaleur, une très grande augmentation de volume; elle foisonne; elle tombe en poussière; elle subit le phénomène de l'extinction. Cette extinction est d'autant plus rapide et la poudre d'autant plus fine que la chaux est plus pure.

Or, les calcaires naturels ne sont jamais absolument purs; ils contiennent en plus ou moins grande quantité de l'argile, du carbonate de magnésium, de l'oxyde de fer, de sorte que les chaux qu'on obtient ne sont jamais pures et comme les mor-

tiers sont constitués par des mélanges, il semble inutile de subdiviser l'étude de ces produits industriels, comme on le fait souvent en chaux, ciments, mortiers, mais de les appeler simplement *mortiers*, d'en donner la définition et de les étudier sous ce nom.

On appelle donc *mortiers* « des mélanges de poudres fines formant avec l'eau une pâte molle qui possède la propriété de durcir » ⁽¹⁾.

On distingue :

- a. Mortiers aériens (chaux grasse et argile);
- b. Mortiers hydrauliques (chaux hydrauliques, ciments) ⁽²⁾.

a. *Mortiers aériens*. — Ces mortiers durcissent par le fait de la simple évaporation de l'eau; ce durcissement est également sous la dépendance d'une propriété des pâtes, la plasticité. On a démontré que la plasticité d'une pâte (c'est-à-dire la propriété qu'elle possède de pouvoir se déformer, sans rupture, et exige pour cela un effort notable) est d'autant plus grande que ses éléments solides sont plus fins et ont une forme plus lamellaire.

L'argile qui possède ces deux propriétés est très plastique; or nous avons vu dans quelles conditions la chaux donnait une poudre fine, c'est pourquoi il est nécessaire dans ce cas d'employer des chaux grasses.

Mais le durcissement amène le retrait, ce qui présente de grands inconvénients; il se forme des fentes et les masses de mortier sont alors en fragments, séparés les uns des autres, sans solidité d'ensemble; on y remédie en ajoutant au mortier une certaine quantité de sable qui ne supprime pas le retrait mais le répartit d'une façon spéciale sans nuire à sa solidité.

b. *Mortiers hydrauliques*. — Ils ont été subdivisés en trois groupes :

- 1° Ciments,
- 2° Chaux hydrauliques,
- 3° Pouzzolanes.

(1) LE CHATELIER, *Traité de Chimie minérale* (H. Moissan), t. III, 1904, p. 712.

(2) Le plâtre est un mortier intermédiaire entre ces deux catégories.

1^o *Ciments*. — Ce sont des produits obtenus par la cuisson de mélanges homogènes, naturels ou artificiels, avec des matières siliceuses et alumineuses, à des températures telles que toute la chaux entre en combinaison avec la silice et l'alumine, à 1000°, 1500° ou 1600°; le produit est ensuite broyé de façon à obtenir une poudre d'une finesse déterminée.

2^o *Chaux hydrauliques*. — Elles proviennent de la cuisson de matières semblables dans des conditions un peu différentes de composition et de température : une partie importante de la chaux reste combinée.

3^o Les *pouzzolanes*, qui sont de provenance très variables (¹), n'ont à elles seules aucune propriété hydraulique, mais elles en acquièrent par leur mélange avec la chaux grasse.

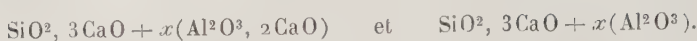
Les silicates et aluminates et silico-aluminates de chaux sont les composés essentiels des mortiers hydrauliques; le silicate tricalcique est l'élément actif par excellence; il ne se produit dans ces mortiers que grâce à la présence d'aluminates et de silico-aluminates dans lesquels il se dissout; les aluminates sont également au nombre de trois, mono-, bi- et tricalciques; ceux qui se rencontrent dans les ciments sont le bi- et le tricalcique. Le silicate tricalcique, au contact de l'eau, se dédouble, donne un silicate monocalcique hydraté et de l'hydrate de chaux qui cristallise en lamelles hexagonales. Les aluminates calciques, au contact de l'eau, s'hydratent sans se dédoubler; on peut comprendre avec cet exposé le phénomène de la prise de ces composés; de plus, connaissant leurs formules, on peut calculer la proportion maximum de chaux qu'il est possible d'introduire dans un ciment pour qu'elle soit entièrement combinée; la silice, l'alumine, le fer pouvant prendre 3^{mol} de chaux chacun, la formule limite théorique est

$$\frac{\text{Ca O}}{\text{Si O}_2 + \text{Al}_2 \text{O}_3} < 3.$$

Pratiquement, les ciments artificiels à prise lente sont com-

(¹) Les laitiers de haut fourneau (silico-aluminate de chaux), coulés dans l'eau froide, broyés finement, jouissent de propriétés pouzzolaniques énergiques.

pris entre les deux formules



La plus forte teneur en chaux correspond à la plus grande résistance mécanique; la plus faible teneur à la plus grande résistance à l'action de l'eau de mer (Le Chatelier).

Bioxydes.

Comme les protoxydes, les bioxydes existent à l'état anhydre et à l'état hydraté.

Bioxydes anhydres : BaO^2 ; SrO^2 ; CaO^2 . — Le plus connu et le plus stable parmi ces composés est celui de baryum. La strontiane anhydre et la chaux anhydre n'absorbent pas l'oxygène et ne s'oxydent pas par le chlorate de potassium; on les obtient indirectement par dessiccation de l'hydrate de chacun d'eux.

Leur chaleur de formation est :



Préparation. — Le bioxyde de baryum anhydre s'obtient :

1° Par l'action de l'oxygène sur la baryte anhydre à 450° ; la combinaison se fait mieux quand le protoxyde est poreux et quand il n'a pas été obtenu à température élevée;

2° Par oxydation de la baryte anhydre par le chlorate de potassium fondu; il est nécessaire d'éliminer ensuite le chlorure formé dans la réaction;

3° Par oxydation, dans une cornue en fer, de la baryte au moyen de l'oxyde de cuivre;

4° Par déshydratation à 700° du bioxyde hydraté dans une atmosphère d'oxygène sec.

Quelle que soit la méthode qu'on adopte il paraît très diffi-

cile d'obtenir un composé pur répondant exactement à la formule BaO^2 (Rammelsberg) ⁽¹⁾, (Berthelot) ⁽²⁾.

Propriétés. — Le bioxyde de baryum est une poudre blanche stable à la température ordinaire; il peut se former vers 800° quand la pression est égale à 760^{mm} , il n'en est pas de même sous une dépression de 70^{mm} à 80^{mm} ; dans ces conditions et à la même température il se décompose. Il se délite au contact de l'eau et donne le bioxyde hydraté.

C'est un oxydant énergique; l'hydrogène le transforme avec incandescence, en hydrate de baryte, l'oxyde de carbone en carbonate, l'anhydride sulfureux en sulfate; les hydracides fournissent de l'eau oxygénée; l'acide sulfurique, suivant sa concentration et suivant la température où l'on opère, donne des composés différents : concentré et à 0° il produit de l'acide persulfurique; à la température ordinaire ($+15^\circ$ à $+18^\circ$), de l'oxygène ozonisé.

Le ferricyanure de potassium donne du ferrocyanure double de baryum et de potassium et mise en liberté d'oxygène; des mélanges de bioxyde de baryum et de charbon ou de matières organiques s'enflamment par le frottement.

Bioxydes hydratés. — Les bioxydes hydratés des métaux alcalino-terreux sont à $8\text{H}^2\text{O}$; bien que celui de strontium fournisse également des hydrates à 10^{mol} et 12^{mol} et celui de baryum un monohydrate et un décahydrate.

Préparation. — On les obtient :

1° Par l'action de l'eau sur le bioxyde anhydre (pour celui de baryum);

2° Par l'action de l'eau oxygénée sur les hydrates de chacun de ces métaux; en général, il faut opérer avec un excès d'hydrate afin d'éviter la formation de produits secondaires (Thénard).

Propriétés. — Ces hydrates cristallisés sont isomorphes; ils se présentent sous la forme de cristaux quadratiques; ils sont

(¹) RAMMELSBERG, *Ber. chem. Gesell.*, t. VII, 1874, p. 542.

(²) BERTHELOT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. VI, 1875, p. 210.

insolubles dans l'alcool et l'éther anhydres et décomposables par l'eau.

Les halogènes en présence de l'eau se combinent au bioxyde de baryum avec dégagement d'oxygène non ozonisé ; les acides donnent, en même temps que les sels de baryum correspondants, de l'eau oxygénée.

Il agit comme oxydant : vis-à-vis de l'hydrate manganeux, il le transforme en bioxyde ; les sulfates et les carbonates alcalins en solution donnent du sulfate et du carbonate de baryum tandis qu'il se fait des hydrates alcalins et qu'il se dégage de l'oxygène.

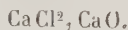
Combinaisons des bioxydes avec l'eau oxygénée. — Les bioxydes de baryum et de calcium s'unissent à l'eau oxygénée, molécule à molécule et 1^{mol} de bioxyde pour 2^{mol} d'eau oxygénée. Ce sont ceux de baryum qui sont les plus stables.

$\text{BaO}^2, \text{H}^2\text{O}^2$; $\text{CaO}^2, \text{H}^2\text{O}^2$. — Ils s'obtiennent par l'action directe de l'eau oxygénée sur l'hydrate de peroxyde en quantités équivalentes pour celui de baryum et sans dépasser 2 d'eau oxygénée pour 1 d'hydrate pour celui de calcium et entre $+10^\circ$ et $+16^\circ$.

$\text{BaO}^2, 2\text{H}^2\text{O}^2$. — On opère en liqueurs étendues et l'on ajoute dans ce cas l'eau oxygénée à la baryte ; c'est un composé biacide.

Oxychlorures.

A proprement parler il n'existe pas de composé répondant à la formule d'un oxychlorure ; quand on fond les chlorures des métaux alcalino-terreux au contact de l'air, ils prennent une réaction alcaline ; la réaction est surtout sensible pour le chlorure de calcium qui peut être transformé complètement en chaux ; mais avant sa décomposition totale il passe par un produit intermédiaire de formule



Il n'y a guère que les produits hydratés qui ont été isolés. Bien qu'il existe plusieurs hydrates, ceux que l'on obtient le

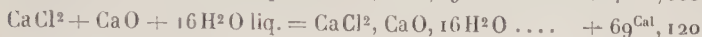
plus fréquemment correspondent aux formules suivantes :



Préparation. — On les prépare en faisant agir sur une dissolution du chlorure l'oxyde du métal correspondant (André)⁽¹⁾.

Propriétés. — Ces substances cristallisées sont peu stables à l'air, très altérables et décomposables par l'eau et l'acide carbonique; sous l'action du vide elles perdent un certain nombre de molécules d'eau.

Leur chaleur de formation est :



HYPOCHLORITES : CHLORURES DE BARYTE, DE STRONTIANE, DE CHAUX.

On donne le nom de chlorures de baryte, de strontiane et de chaux à des produits, nés de l'industrie, qu'on prépare en traitant les hydrates ou les oxydes alcalino-terreux éteints par un courant de chlore; celui de chaux est le seul qui soit fabriqué en grand et l'un des produits principaux de la grande industrie chimique.

Quelle que soit leur constitution ou la façon dont on les envisage, ce ne sont point des hypochlorites purs et l'on ne peut pas les traiter comme tels. Les hypochlorites purs des métaux alcalino-terreux ne sont, jusqu'à présent, l'objet d'aucune application, leur étude est encore très incomplète et nous ne nous occuperons que du chlorure de chaux.

CHLORURE DE CHAUX. — Il fut obtenu pour la première fois en 1798 dans une usine de Glasgow; ce produit solide pulvérulent, qui possédait toutes les propriétés oxydantes et décolo-

(1) G. ANDRÉ, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. III, 1884, p. 68.

rantes du chlore, ne tarda pas à être employé dans toutes les industries où le chlore eût été nécessaire.

Préparation. — Sans vouloir entrer dans les détails sur la fabrication industrielle de cette substance nous dirons qu'en principe son obtention est basée sur l'action du chlore sur la chaux éteinte. La température à laquelle se fait cette réaction est très importante, elle ne doit pas dépasser 30° à 40° C.; l'hydratation de la chaux est un facteur également important et la quantité d'eau la plus favorable est de 27,8 pour 100, c'est-à-dire supérieure de 3 à 4 pour 100 à celle qui est contenue dans la chaux éteinte $\text{Ca}(\text{OH})^2$, qui en titre 24,33 pour 100; elle doit être bien calcinée et ne pas contenir plus de 2 pour 100 d'acide carbonique; elle ne doit pas contenir non plus de magnésie qui donnerait un chlorure déliquescent, ni d'alumine qui nuit à la facile dissolution du chlorure, ni de silice qui en abaisse le titre, ni d'oxyde de fer, ce qui donnerait un produit coloré; les chaux grasses sont meilleures que les chaux maigres et donnent un chlorure plus stable.

Dans les petites exploitations, on fait circuler le chlore dans des bonbonnes qui contiennent des paniers en grès, dans lesquels on a placé la chaux; ces paniers sont percés de trous; dans les usines de plus grande importance l'action du chlore sur la chaux s'effectue dans des chambres de formes différentes construites en pierre ou en plomb, suivant les usines, et dans lesquelles le brassage du produit s'effectue soit à la main, soit mécaniquement; quand on constate que l'atmosphère de la chambre ne pâlit plus même après brassage on fait tomber la masse dans les tonneaux destinés au transport.

Le chlorure de chaux liquide peut s'obtenir par deux procédés: soit en broyant le chlorure de chaux solide d'abord avec une petite quantité d'eau et en traitant cette pâte par de l'eau; soit en faisant passer un courant de chlore dans un lait de chaux; on doit éviter, comme pour le chlorure solide, une élévation de température supérieure à 30° environ; on arrête l'opération quand la liqueur marque 17° B., ce qui correspond à une densité de 1,14.

Propriétés. — Le chlorure de chaux est une poudre blanche,

hygroscopique; il n'est pas soluble dans l'eau sans décomposition; l'eau tient alors en dissolution du chlorure de calcium, de l'hypochlorite de calcium et un volumineux précipité d'hydrate de chaux; sous l'action de l'alcool il n'abandonne pas de chlorure de calcium.

Quand il est sec il est stable à 100°; l'acide carbonique sec ne réagit pas à froid mais seulement entre 80° et 100°; en présence de l'humidité la réaction est tout autre: au contraire le départ du chlore peut être total.

La dissolution qu'on obtient en traitant le composé sec par l'eau possède quelques réactions particulières. Les acides minéraux et même l'acide carbonique en déplacent le chlore; et une trace d'un oxyde métallique capable de suroxydation, tels que les oxydes de nickel, de cobalt, de zinc, de fer, de manganèse, de cuivre, de plomb, décompose cette dissolution avec dégagement d'oxygène.

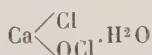
Constitution. — Il est peu de composés, aussi anciennement connus, sur la constitution desquels on ait fait autant d'hypothèses sans résultat bien satisfaisant.

Pour Berzélius c'était un chlorite; un mélange d'hypochlorite et de chlorure pour Balard et pour Gay-Lussac; un chlorure de peroxyde pour Millon et Tarugi⁽¹⁾; un mélange d'hypochlorite et d'oxychlorure pour Frésenius. Pour Kolb c'est un mélange de chaux, d'hypochlorite et de chlorure, ou un mélange de chlorure et d'hypochlorite basique; mais à toutes ces hypothèses deux objections se présentent: la première est que la quantité de chlore actif est, le plus souvent, supérieure à celle indiquée par toutes ces formules; la seconde c'est que, s'il y a du chlorure de calcium, comment admettre qu'en présence de l'humidité l'acide carbonique déplace tout le chlore de ce composé? A cette seconde objection il a été répondu que le chlorure de calcium peut être décomposé par l'action simultanée de l'acide hypochloreux et de l'acide carbonique, ce qui est exact du reste.

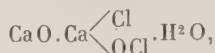
Quoi qu'il en soit la formule $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{OCl} \end{smallmatrix}$ qui fut proposée par

(¹) TARUGI, *Gaz. chim. ital.*, 2^e série, t. XXXIV, 1904, p. 254.

Odling est aujourd'hui adoptée. D'après les idées émises par Ditz, sur le mécanisme de formation du chlorure de chaux, il est permis de dire que le chlorure de chaux est un composé limite et qu'avant que cette limite ne soit atteinte il constitue un mélange du composé final



avec un composé intermédiaire



le premier se formant aux dépens du second.

Si l'existence du composé



n'est pas prouvée elle est du moins vraisemblable (von Tressenbolt) ⁽¹⁾.

Suivant H. Copaux il ne serait pas impossible que ce soit simplement le sel d'un sesquioxyde de calcium formé sous l'influence oxydante du chlore ⁽²⁾.

Chlorates $\text{Ba}(\text{ClO}^3)^2$; $\text{Sr}(\text{ClO}^3)^2$; $\text{Ca}(\text{ClO}^3)^2$.

Ces composés ne cristallisent pas avec le même nombre de molécules d'eau : celui de baryum en possède une; celui de strontium est anhydre ⁽³⁾; celui de calcium cristallise avec 2^{mol}.

Le plus stable et le mieux étudié est le chlorate de baryum.

Préparation. — Tous trois s'obtiennent en saturant une solution d'acide chlorique par le carbonate correspondant au chlorate qu'on désire obtenir.

Chacun d'eux peut être préparé par des procédés spéciaux.

⁽¹⁾ VON TRESSENHOLT, *J. f. Prakt. Chem.*, t. LXXIII, 1906, p. 301.

⁽²⁾ COPAUX, *Traité de Chimie minérale* (H. Moissan), t. III, 1904, p. 538.

⁽³⁾ Il existe des chlorates de strontium hydratés, mais ils ne s'obtiennent pas régulièrement par refroidissement spontané des solutions dans les conditions normales de température.

Pour celui de baryum, on peut traiter le chlorate d'ammoniaque par le carbonate de baryte;

Ou encore en faire agir le chlore sur l'hydrate de baryum; le chlorure qui en résulte peut s'en séparer assez facilement; ce qui ne serait pas le cas avec le sel de calcium.

Pour celui de calcium, on peut soumettre à l'électrolyse, dans des circonstances déterminées, une solution de chlorure de calcium.

Propriétés. — Les cristaux sont déliquescents dans le cas du calcium et du strontium, non déliquescents dans le cas du baryum mais solubles dans l'eau. La densité du chlorate de baryum est de 3,179.

Ils possèdent la propriété de se déshydrater, de fondre, puis de se décomposer sous l'action de la chaleur; celui de calcium est plus fusible que ceux des deux autres métaux; leur décomposition, semblable à celle du chlorate de potassium, laisse un résidu de chlorure.

Perchlorates.

Tous trois ont été isolés, c'est surtout le perchlorate de baryum qui a été le plus étudié.

Préparation. — Ils se préparent en saturant par le carbonate alcalino-terreux, préalablement choisi, une solution d'acide perchlorique.

Celui de baryum peut également être obtenu :

- 1° En traitant le perchlorate de zinc par le baryte;
- 2° En précipitant le perchlorate d'argent par le chlorure de baryum.

Le perchlorate de baryum, qui est le composé de ce genre le plus étudié, est un sel cristallisé en longs prismes non déliquescents, solubles dans l'eau et l'alcool.

Sa chaleur de formation est :



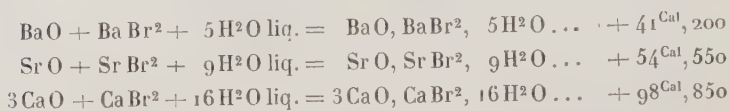
Dans une enceinte limitée sur l'acide sulfurique dès la température ordinaire, il perd 2^{mol} d'eau; il ne perd sa dernière

molécule que vers 100°; il est décomposable par la chaleur entre 400° et 450°.

Oxybromures.

Ce que nous avons dit des oxychlorures peut se répéter ici; ceux qui se forment le plus couramment sont cristallisés : pour le baryum avec 5 H²O; pour le strontium à 9 H²O, pour le calcium à 16 H²O.

La chaleur de formation de ces différents composés est :



Préparation. — On les obtient comme les oxychlorures, en traitant le bromure alcalino-terreux par l'oxyde correspondant (Tassilly) ⁽¹⁾.

Propriétés. — Sous l'action de la chaleur, ces hydrates perdent une ou plusieurs molécules d'eau, ils sont décomposés par l'eau, l'alcool et l'acide carbonique.

Hypobromites.

Ce sont des corps peu importants, dont l'un, l'hypobromite de strontium, est même à peu près inconnu.

Bromates.

Ces composés, qui cristallisent tous trois avec une molécule d'eau [(BrO³)²Ba ou Sr ou Ca, H²O], s'obtiennent en saturant l'acide bromique par l'oxyde ou le carbonate correspondant au bromate à préparer.

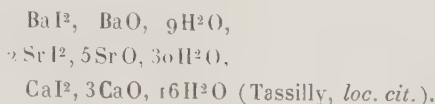
Ils sont cristallisés, solubles dans l'eau; d'une densité de 3,82 pour celui de baryum, de 3,77 pour celui de strontium, de 3,329 pour celui de calcium. Sous l'action de la chaleur ils se déshydratent d'abord puis, sous l'influence d'une élévation

(1) TASSILLY, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. XVII, 1899, p. 45.

de température, ils se décomposent en dégageant l'oxygène et en fournissant un résidu de bromure.

Oxyiodures.

Ils possèdent les formules



Ils s'obtiennent comme les oxybromures en traitant l'iodure alcalino-terreux en solution par l'oxyde correspondant.

Leur chaleur de formation est :



Ce sont des corps cristallisés qui sont décomposables par l'eau, par l'alcool et par l'acide carbonique.

Iodates.

Les iodates existent à l'état anhydre pour l'iodate de calcium et à l'état hydraté pour ceux de baryum, de strontium, de calcium.

Iodate anhydre $(\text{IO}^3)^2\text{Ca}$. — C'est le composé iodé qu'on rencontre dans les nitrières du Chili; on le nomme *lautarite*; il se forme quand on ajoute à du nitrate de soude fondu de l'iodate de calcium desséché; la masse, après refroidissement lent, est lessivée à l'eau froide. Sa densité est, à $+15^\circ$, de 4,591.

Iodates cristallisés. — Quoiqu'il existe plusieurs états d'hydratation, ceux qui se déposent des dissolutions le plus fréquemment possèdent : celui de baryum et de strontium : H^2O , celui de calcium : $4\text{H}^2\text{O}$.

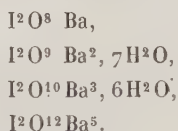
Préparation. — On les obtient : 1° en précipitant un sel soluble alcalino-terreux par un iodate alcalin, ou 2° en saturant

une dissolution d'acide iodique par un oxyde ou un carbonate alcalino-terreux.

Propriétés. — Ce sont des composés cristallins, peu solubles dans l'eau mais solubles dans les acides chlorhydrique ou nitrique étendus ; sous l'action de la chaleur ils se déshydratent puis à température plus élevée ils se décomposent ; ils donnent lieu à de l'oxygène et en même temps à un dépôt d'iode, de sorte qu'il reste comme résidu un mélange d'oxyde et d'iodure alcalino-terreux,

Periodates.

Les periodates de ce groupe sont nombreux ; ils sont généralement mono-, bi-, tri- et pentamétalliques : c'est ainsi que les periodates barytiques correspondent aux formules suivantes :



Il n'existe pas pour tous ces composés de méthodes générales de préparation ; il s'en forme quand on sature l'acide periodique par le carbonate alcalino-terreux ; mais pour chacun de ces métaux c'est un composé à hydratation différente que l'on obtient.

COMBINAISONS AVEC LE SOUFRE.

On peut grouper les combinaisons que donne le soufre avec les métaux alcalino-terreux de la façon suivante :

- I. Monosulfures.
- II. Sulfhydrates de sulfures.
- III. Polysulfures.

I. — Monosulfures. BaS ; SrS ; CaS .

1° ANHYDRES. — *Amorphes : Préparation.* — On obtient ces monosulfures de la façon suivante :

1° En chauffant le carbonate alcalino-terreux dans un courant d'hydrogène sulfuré (Sabatier) ⁽¹⁾;

2° En substituant, dans la méthode précédente, le sulfate au carbonate; dans cas il faut chauffer vers 1200° (Mourlot) ⁽²⁾;

3° Par la réduction dans des foyers, autre que le four électrique, du sulfate alcalino-terreux par le charbon (la réduction est rarement totale);

4° En traitant à haute température le carbonate alcalino-terreux par le sulfure de carbone.

Ces réactions sont applicables aux trois monosulfures; quelques autres sont propres à chacun d'eux.

Cristallisés. — Pour obtenir les sulfures cristallisés on peut : 1° partir d'un sulfure amorphe et l'amener à fusion dans une nacelle de charbon, au four électrique; ou 2° le préparer directement au four électrique en réduisant le sulfate alcalino-terreux par le charbon (Mourlot).

Propriétés. — Ces monosulfures amorphes se présentent sous la forme d'une masse blanche pulvérulente, stable à l'air et fusible à la température de l'arc; leur densité est respectivement de 4,18; 3,35; 2,25.

Quand ils sont fondus, ils constituent des masses de cristaux cubiques également stables à l'air, dont la densité est de : 4,30; 3,7; 2,8.

Leur chaleur de formation est :



L'hydrogène, jusqu'à 1200°, n'a aucune action sur ces composés; ils sont attaqués par les halogènes; un excès de soufre les transforme en polysulfures; à la température de l'arc le carbone chasse le soufre et les transforme en carbures.

L'eau les décompose et provoque la formation d'hydrate

⁽¹⁾ SABATIER, *Comptes rendus*, t. LXXXVIII, 1879, p. 651. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. XXII, 1881, p. 9.

⁽²⁾ MOURLOT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. XVII, 1899, p. 510.

correspondant et de sulfhydrate de sulfure qui se dissolvent; dans le cas de la chaux et de la strontiane qui sont moins solubles dans l'eau que la baryte il faut opérer avec une plus grande quantité d'eau.

Sous l'action de la vapeur d'eau, à haute température, le sulfure de baryum donne, suivant Lauth, du sulfate de baryum avec mise en liberté d'hydrogène.

Quand il est cristallisé, dans les mêmes conditions, et à température peu élevée il dégage, comme les autres monosulfures alcalino-terreux, de l'hydrogène sulfuré (Mourlot).

Dans de certaines conditions ils possèdent la propriété d'être phosphorescents ⁽¹⁾; cette propriété tient à des impuretés qui proviennent des produits qui ont servi à les préparer par des méthodes qui les donnent à l'état amorphe (phosphore de Canton et phosphore de Bologne).

Généralement, quand les sulfures amorphes renferment des traces d'alcalis, la lumière émise est verte surtout pour ceux de strontium et de calcium; la présence du sulfure d'antimoine communique au sulfure de strontium une phosphorescence rouge brique, celle simultanée du carbonate de soude et d'un sel de manganèse donne une phosphorescence jaune ou bleue (Becquerel) ⁽²⁾; la présence de sous-nitrate de bismuth communique aux sulfures de calcium et de strontium une phosphorescence violette (Verneuil) ⁽³⁾ (Mourelo) ⁽⁴⁾.

2° HYDRATÉS. — Le monosulfure de baryum seul donne un sulfure hydraté $\text{BaS}, 6\text{H}^2\text{O}$.

Il se forme dans la concentration, à l'abri de l'air, d'une solution de sulfure de baryum. Ce sont des tables incolores hexagonales.

⁽¹⁾ WAENTIG, *Zeits. phys. Chem.*, t. LI, 1905, p. 435. — VANINO, *J. f. Prakt. Chem.*, t. LXXIII, 1906, p. 446.

⁽²⁾ EDM. BECQUEREL, *Comptes rendus*, t. CVII, 1888, p. 892; *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. LV, 1859, p. 19; 3^e série, t. LXII, 1861, p. 5.

⁽³⁾ VERNEUIL, *Comptes rendus*, t. CIII, 1888, p. 600; t. CIV, 1887, p. 501.

⁽⁴⁾ MOURELO, *Comptes rendus*, t. CXXIV, 1897, p. 1024, 1237, 1521; t. CXXV, 1897, p. 462, 1098; t. CXXVI, 1898, p. 420, 904, 1508; t. CXXVII, 1898, p. 229, 372; t. CXXVIII, 1899, p. 427, 557; t. CXXIX, 1899, p. 1236.

II. — Sulphydrates de sulfures.

Les deux sulphydrates les plus connus sont ceux de calcium et de baryum : le premier cristallise avec $6\text{H}^2\text{O}$ ($\text{CaS}^2\text{H}^2, 6\text{H}^2\text{O}$), le second avec $4\text{H}^2\text{O}$ ($\text{BaS}^2\text{H}^2, 4\text{H}^2\text{O}$).

Préparation. — Ces composés se forment par l'action, à refus, d'un courant d'hydrogène sulfuré sur une dissolution d'hydrate des métaux alcalino-terreux ou sur un lait de ces mêmes hydrates.

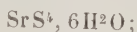
Propriétés. — Ces deux sulphydrates sont des cristaux incolores ; le plus stable est celui de baryum ; ils sont tous deux solubles dans l'eau ; celui de calcium l'est également dans l'alcool ; celui de baryum ne l'est pas.

La dissolution dans l'eau ne s'opère pas sans décomposition ; il y a formation d'un hydrosulphydrate $\text{Ca}(\text{SH})(\text{OH})$ qui n'est stable qu'en solution concentrée.

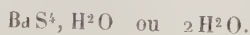
III. — Polysulfures.

Les polysulfures alcalino-terreux anhydres ne sont pas ou peu connus. Ceux de calcium et de strontium n'existent pas ; on ne peut ranger dans cette catégorie le foie de soufre calcique ; on ne connaît pas de bisulfure de baryum anhydre, le trisulfure anhydre seul a été isolé (en traitant le sulfure par le soufre vers 360°).

Par contre les polysulfures hydratés obtenus par voie humide, généralement en faisant bouillir du soufre avec une solution de monosulfure, sont assez nombreux, ce sont : le tétrasulfure de strontium hydraté



le tétrasulfure de baryum hydraté



Oxysulfures.

Les combinaisons calciques précédentes forment surtout des oxysulfures. Quand on fait bouillir les sulfures alcalino-terreux avec du soufre en présence de l'eau les sulfures de strontium

et surtout de baryum donnent, comme nous venons de le voir, des polysulfures hydratés; il n'en est pas de même du sulfure de calcium qui dans les mêmes conditions produit des composés qui renferment de l'oxygène et par conséquent ne peuvent être étudiés sous la dénomination de polysulfures mais sous celle d'oxysulfures.

Les corps qui prennent naissance dans les circonstances diverses sont principalement :

1° Oxysulfure de calcium hydraté.....	$4\text{CaO}^2\text{H}^2, 5\text{H}^2\text{S}$
2° Oxytétrasulfure de calcium.....	$\left\{ \begin{array}{l} 3\text{CaO}, \text{CaS}^4, 12\text{H}^2\text{O} \\ \text{ou} \\ 2\text{CaO}, \text{CaS}^3, 10\text{H}^2\text{O} \end{array} \right.$
3° Oxyentasulfure de calcium.....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CaS}^5, 5\text{CaO}, 20\text{H}^2\text{O} \\ \text{ou} \\ \text{CaS}^4, 4\text{CaO}, 18\text{H}^2\text{O} \\ \text{CaS}^3, 3\text{CaO}, 14\text{H}^2\text{O} \end{array} \right.$

1° L'oxysulfure de calcium hydraté correspondant à la formule indiquée plus haut se forme quand on expose l'hydrate de chaux au contact de l'hydrogène sulfuré jusqu'à poids constant.

2° Cet oxysulfure prend naissance quand on porte à l'ébullition un mélange de 3 parties de chaux, 1 partie de soufre et de 12 à 16 parties d'eau.

Il est formé de prismes dichroïques orangés ou violacés; inaltérables à l'air mais décomposables par l'eau.

3° C'est le composé que donne l'acide acétique en réagissant sur un excès de foie de soufre; ou quand on évapore une solution de sulfhydrate au contact de l'air; ou quand on fait bouillir le sulfure de calcium avec de l'eau et une petite quantité de soufre.

L'oxypentasulfure cristallise en prismes d'un beau jaune orangé peu stables au contact de l'air et également décomposables par l'eau.

Sulfites MSO^3 ; $\text{M} = \text{Ba}; \text{Sr}, \text{Ca}$.

Les sulfites de baryum et de strontium sont anhydres, celui de calcium cristallise avec $2\text{H}^2\text{O}$.

Préparation. — Ils se préparent :

1° En saturant, par l'acide sulfureux, l'oxyde anhydre ou un lait d'oxyde ou de carbonate et en évaporant ensuite sur l'acide sulfurique ;

2° Par précipitation, en liqueurs concentrées, du chlorure alcalino-terreux par le sulfite de sodium.

Propriétés. — Ces corps sont solides, cristallisés, oxydables à l'air; le sulfite de calcium est peu soluble dans l'eau; il est plus soluble dans une solution de gaz sulfureux par suite de la formation de sulfites acides; sous l'action de la chaleur il se déshydrate (à 100° le sel est anhydre) puis il se décompose vers 450°.

Hyposulfites MS^2O_3 ; $M = Ba, Sr, Ca$.

Les hyposulfites alcalino-terreux sont hydratés; celui de baryum contient 1^{mol} d'eau; celui de strontium 5^{mol}; celui de calcium, qui est plus important, en contient 6^{mol}.

Préparation. — Ils s'obtiennent tous les trois :

1° En traitant un sel soluble alcalino-terreux par l'hypo-sulfite de sodium;

2° En laissant agir l'air sur le sulfure alcalino-terreux;

3° Ou en traitant une solution de sulfure alcalino-terreux par un courant de gaz sulfureux. On doit ajouter à ces préparations le traitement des résidus de la soude (procédé Leblanc) pour leur transformation en hyposulfite de calcium.

Propriétés. — Ce sont des corps solides d'une solubilité très différente suivant le métal alcalino-terreux; elle croît du baryum au calcium; ce dernier a une densité de 1,872.

SELS DE LA SÉRIE THIONIQUE.

Dithionates $S^2O_5M, 4H^2O$ (1). — Ils cristallisent tous trois avec 4^{mol} d'eau et se préparent par le même procédé qui consiste à traiter les oxydes ou sulfures alcalino-terreux par le dithionate de manganèse.

(1) Un deuxième hydrate possède 2H²O.

Ils constituent des prismes tétragonaux, pour celui de baryum, d'une densité de 3,142; des tables hexagonales, pour celui de strontium, d'une densité de 2,373; des cristaux rhomboédriques d'une densité de 2,180 pour celui de calcium; ils sont tous trois stables à l'air.

Trithionate $S^3O^6Ba, 2H^2O$. — On n'a étudié que celui de baryum; il se présente sous l'aspect de grandes lames brillantes.

Tétrathionate S^4O^6Bma, nH^2O . — Les tétrathionates de baryum et de strontium ont été isolés; le premier cristallise avec $2H^2O$, le second avec $6H^2O$.

Ils s'obtiennent par l'action de l'iode sur leur hyposulfite en présence d'une petite quantité d'eau.

Pentathionate $S^5O^6Ba, 2H^2O$. — On ne connaît bien que le composé barytique qui se prépare en saturant l'acide pentathionique par le carbonate de baryum ou en traitant l'hyposulfite de baryum par le chlorure de soufre.

C'est un sel altérable, instable en solution.

Sulfates SO^4Ba ; SO^4Sr ; SO^4Ca .

État naturel. — Les sulfates des métaux alcalino-terreux existent dans la nature: ce sont la barytine SO^4Ba qui cristallise dans le système rhombique (quelquefois comme monoclinique), la célestine SO^4Sr qui cristallise également dans le système rhombique et l'anhydrite SO^4Ca en cristaux orthorhombiques; on trouve également dans la nature le gypse $SO^4Ca, 2H^2O$ cristallisant dans le système monoclinique en cristaux maclés qui se présentent sous la forme du « fer de lance ».

Les deux premiers n'ont été obtenus qu'à l'état anhydre, le dernier peut s'obtenir anhydre et hydraté.

SULFATES ANHYDRES.

AMORPHES. Préparations. — 1° Les sulfates de baryum, de strontium s'obtiennent par précipitation d'un sel soluble de ces métaux par l'acide sulfurique ou un sulfate soluble.

Il est à remarquer que la présence d'un certain nombre de substances retardent ou entravent sa précipitation, que d'autres substances l'accompagnent dans sa précipitation.

Le sulfate de calcium peut encore s'obtenir :

2° Par déshydratation du sulfate hydraté.

CRISTALLISÉS. — Leur préparation à l'état cristallisé est en même temps une synthèse minéralogique. On les obtient :

1° Par fusion du chlorure alcalino-terreux avec du sulfate de potasse ;

2° En chauffant vers 110° pendant 2, 3 ou 5 jours en tubes scellés, le sulfate précipité dans le liquide même au sein duquel il a été obtenu ou à 250° pendant un temps plus court ;

3° Par évaporation d'une dissolution de sulfate dans l'acide sulfurique.

De plus, le sulfate de baryum peut encore être obtenu cristallisé ;

a. Par double et très lente décomposition entre le sulfate ferreux et le nitrate de baryum et entre le sulfate de soude et le chlorure de baryum ;

b. Par fusion du fluorure de baryum avec le sulfate de chaux en présence des chlorures de potassium ou de sodium et reprise par l'eau :

De même celui de calcium peut aussi s'obtenir :

a. En fondant le sulfate hydraté avec du chlorure de sodium en présence de silice ;

b. En fondant du sulfate artificiel au four à porcelaine et en refroidissant lentement.

Propriétés. — Leur densité est de 4,3 à 4,5 pour la barytine naturelle ou artificielle ; de 3,92 pour la célestine naturelle et de 3,7 pour l'artificielle ; de 2,9 à 3,2 pour l'anhydrite.

Leur chaleur de formation est :



Ils sont excessivement peu solubles dans l'eau ; leur très

faible solubilité croît du baryum au calcium, elle dépend du reste de la grandeur des cristaux, elle est encore plus faible en présence des précipitants ou des chlorures alcalins que dans l'eau.

Dans l'eau il faut, en chiffre rond, 400 000 parties d'eau à 18° pour dissoudre une partie de sulfate de baryum, 7000 parties d'eau à 18° pour dissoudre une partie de sulfate de strontium et 500 parties d'eau à 16° pour dissoudre une partie de sulfate de chaux (hydraté à $2\text{H}^2\text{O}$); ils sont également peu solubles dans les acides (quoique plus solubles que dans l'eau) et leur solubilité croît du baryum au calcium. Par exemple 100 parties d'acide sulfurique concentré et bouillant dissolvent 8 parties de sulfate de baryum et 15 parties de sulfate de strontium. Les réducteurs tels que l'hydrogène, le carbone, l'oxyde de carbone les transforment en sulfure. Il en est de même de quelques métaux tels que l'aluminium. L'acide chlorhydrique gazeux, au rouge, les convertit en chlorures; les alcalis en solution ont peu d'action, mais quand ils sont fondus ils les attaquent; les carbonates alcalins en solution ou fondus les transforment en carbonates alcalino-terreux et en sulfates alcalins.

SULFATES HYDRATÉS.

Au sulfate de calcium correspond des hydrates, ce sont :



$1^{\circ} \text{SO}^{\frac{1}{2}}\text{Ca}, \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$. — Ce composé intermédiaire entre le gypse et l'anhydrite s'obtient soit par déshydratation partielle du gypse, soit par hydratation correspondante du sel anhydre.

Sa densité est de 2,7; il est plus soluble dans l'eau que le gypse, sous l'influence d'une atmosphère saturée de vapeur d'eau il se transforme plus ou moins rapidement en gypse.

$2^{\circ} \text{SO}^{\frac{1}{2}}\text{Ca}, 2\text{H}^2\text{O}$. — Ce composé, qui est le véritable et le plus fréquent des sulfates de chaux hydratés, existe dans la nature sous le nom de *gypse*.

Préparation. — Le sulfate de calcium se précipite quand on

traite un sel de calcium soluble par un sulfate alcalin. Sa synthèse minéralogique a été effectuée par Lacroix ⁽¹⁾.

Propriétés. — Il se compose de cristaux du système monoclinique d'une densité de 2,32 à 2,33.

Le gypse est peu soluble dans l'eau; la solubilité, qui est d'environ de 1 pour 500 à 12°, atteint son maximum entre 30° et 40°; comme pour les autres sulfates elle dépend de la grandeur des particules; il donne avec les dissolutions métalliques un certain nombre de sels doubles; il s'ensuit que sa solubilité est plus grande dans les solutions salines que dans l'eau. Il est plus soluble dans les acides que dans l'eau, surtout dans l'acide sulfurique concentré, il est également plus soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique que dans l'eau pure; il se dissout dans les liqueurs sucrées et sa solubilité croît avec la concentration de la liqueur et avec la température; il est presque insoluble dans l'alcool; les carbonates alcalins agissent comme sur les sulfates anhydres avec formation de carbonate calcique et de sulfate alcalin. L'action la plus intéressante au point de vue de ses applications est celle qu'il subit sous l'influence de la chaleur.

C'est qu'en effet le gypse, privé d'une façon quelconque de la plus grande partie de son eau, constitue le *plâtre*.

Il est important de limiter l'action de la chaleur; quand le gypse a été chauffé au-dessus de 204° il devient anhydre; le plâtre est trop cuit et, s'il est employé de suite, il ne possède plus la propriété de former une pâte qui durcisse convenablement. On doit considérer le plâtre, suivant Le Chatelier, comme formé en grande partie du sulfate à $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; suivant Van't Hoff ce serait un mélange de ce sulfate et de sulfate anhydre.

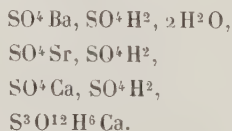
Le mécanisme de la prise du plâtre a donné lieu à de nombreux travaux et de nombreuses hypothèses de la part de Landrin, de Le Chatelier, de Cloez, de Potilitzin; on peut concevoir élémentairement ce mécanisme expliqué par Le Chatelier et basé d'une part sur la solubilité plus grande du sulfate à $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ que de celui à $2\text{H}_2\text{O}$ et d'autre part sur la propriété que possède le sulfate à $2\text{H}_2\text{O}$ de rester en sursaturation.

(1) LACROIX, *Journ. Phar. Chim.*, 5^e série, t. IX-X, 1884, p. 111.

Quand on gâche le plâtre celui-ci se dissout dans l'eau, qui s'en sature, suivant sa solubilité (celle de $\text{SO}^4\text{Ca}, \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$), mais c'est $\text{SO}^4\text{Ca}, 2\text{H}^2\text{O}$ qui tend à se former; la solution est sursaturée pour ce composé, il s'en dépose des cristaux plus ou moins longs; c'est alors que l'eau qui n'est plus saturée par suite de ce dépôt se sature de nouveau du composé à $\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$, devient de nouveau sursaturée de celui à $2\text{H}^2\text{O}$ qui se dépose de nouveau et ainsi de suite; les cristaux se soudent les uns aux autres, augmentent de volume et ce dépôt cristallin s'effectue tant qu'il reste du sel à $\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ pour se dissoudre et saturer le liquide aqueux; cette prise du plâtre est accompagnée, on le comprend, d'une augmentation de volume qui est une propriété précieuse de ce corps employé pour le moulage.

L'addition de certaines substances au plâtre, soit avant d'y ajouter l'eau, soit au moment du besoin, donnent des produits très utilisés dans l'ornementation; le mélange de plâtre, de colle forte, de sulfate de zinc constitue le *stuc*. Le plâtre imbibé d'alun constitue le plâtre aluné : produit qui présente l'aspect du marbre et est susceptible d'un beau poli.

Sulfates acides. — Ils s'obtiennent tous trois par dissolution des sulfates précédents dans l'acide sulfurique concentré et chaud; ils répondent aux formules



Pyrosulfates $\text{S}^2\text{O}^7\text{Ba}$; $\text{S}^2\text{O}^7\text{Sr}$. — Celui de calcium n'a pas été obtenu. Ceux de baryum et de strontium prennent naissance quand on fait agir sur les sulfates correspondants l'anhydride sulfurique en tube scellé. Celui de baryum se forme encore quand on traite le sulfate de baryum par l'acide chlorosulfurique en excès.

Persulfate $\text{S}^2\text{O}^8\text{Ba}, 4\text{H}^2\text{O}$. — On ne connaît guère que celui de baryum obtenu en solution par Berthelot.

On le prépare par double décomposition entre l'hydrate de

baryum et une solution saturée de persulfate d'ammoniaque (Marshall).

Ce sont des cristaux décomposables même en solution par la chaleur, solubles dans l'alcool en même temps qu'ils subissent une déshydratation partielle.

COMBINAISONS AVEC LE SÉLÉNIUM.

Séléniores BaSe; SrSe; CaSe.

Les séléniores se forment par précipitation d'un sel soluble alcalino-terreux par le séléniore de potassium ou encore par l'action du sélénium sur les oxydes anhydres correspondants.

Préparation. — Pour les préparer on réduit au rouge le séléniate alcalino-terreux par l'hydrogène (Fabre) ⁽¹⁾.

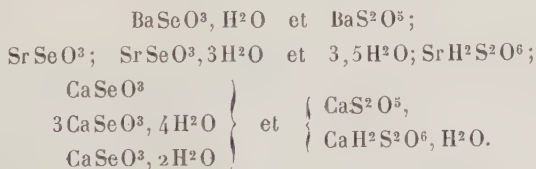
Propriétés. — Ils se présentent comme des corps blancs, altérables à l'air et peu solubles dans l'eau.

Leur chaleur de formation est :

Ba + Se sol. = BaSe sol.	+ 70 ^{Cal} ,000
Sr + Se = SrSe	+ 68 ^{Cal} ,000
Ca + Se = CaSe	+ 58 ^{Cal} ,000

Sélénites M. SeO₃.

D'une façon générale ces produits s'obtiennent soit en saturant une dissolution d'acide sélénieux par un carbonate alcalino-terreux, soit par double décomposition entre un sel soluble et un sélénite alcalin; les composés connus correspondent aux formules suivantes :



(¹) FABRE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. X, 1887, p. 513.

Séléniates.

Les séléniates de baryum et de strontium connus sont anhydres : BaSeO_4 ; SrSeO_4 ; celui de calcium existe à l'état anhydre CaSeO_4 et à l'état hydraté $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Préparation. — On les obtient par deux procédés :

1° Par précipitation d'un sel soluble alcalino-terreux par un séléniate alcalin ;

2° En fondant un mélange de séléniate et de chlorure alcalins avec un chlorure alcalino-terreux (Michel) ⁽¹⁾.

Propriétés. — Quand ils sont obtenus par voie sèche ce sont des cristaux d'une densité de 4,75 pour celui de baryum, de 4,23 pour celui de strontium, de 2,93 pour celui de calcium; quand ils sont précipités, leur densité n'est que 4,67 pour celui de baryum, 2,67 pour celui de calcium. Ces composés sont plus solubles dans l'eau que les sulfates correspondants.

Ils sont réduits au rouge par l'hydrogène avec formation de séléniure (préparation des séléniures).

Les carbonates alcalins les décomposent. Celui de calcium, incomplètement déshydraté et gâché avec de l'eau, fait prise comme le plâtre.

La chaleur de formation du séléniate de baryum est :



COMBINAISONS AVEC LE TELLURE.

On ne connaît pas de composés binaires de métaux alcalino-terreux avec le tellure.

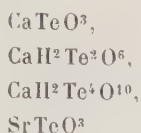
Tellurites.

On donne aux combinaisons calciques, strontianiques et

⁽¹⁾ MICHEL, *Comptes rendus*, t. CVI, 1888, p. 878.

⁽²⁾ METZNER, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. XV, 1898, p. 225.

barytiques; les formules



et



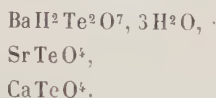
Ce sont des précipités blancs floconneux qui se forment lorsqu'on ajoute à une solution d'un sel soluble alcalino-terreux une solution d'acide tellureux ou de tellurite d'ammoniaque.

Tellurates.

Ils ont pour formule



et



Ils s'obtiennent comme les sélénates, soit :

- 1° Par précipitation et double décomposition;
- 2° Soit par fusion.

Ils constituent des masses blanches floconneuses, assez solubles dans l'eau surtout à chaud.

COMBINAISONS AVEC L'AZOTE.

Azotures Ba^3Az^2 ; Sr^3Az^2 ; Ca^3Az^2 .

Historique. — Les azotures alcalino-terreux ont été étudiés par Maquenne ⁽²⁾ qui les obtint en partant des amalgames qu'il chauffait dans un courant d'azote; mais il ne put isoler celui

(¹) BERG, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XXXIII, 1905, p. 1311.

(²) MAQUENNE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XXIX, 1893, p. 215; *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. VII, 1903, p. 386.

de calcium qui le fut pour la première fois par H. Moissan ⁽¹⁾.

Préparation. — 1° Par action directe du métal avec l'azote; si elle se fait dans de bonnes conditions pour le calcium (H. Moissan), il n'en est pas de même pour le baryum et le strontium (Guntz et Mentrel) ⁽²⁾.

Avec le calcium, la combinaison s'effectue au rouge sombre avec incandescence; il est essentiel d'opérer dans de l'azote absolument pur et de placer le métal dans une nacelle de nickel, au milieu d'un tube également en nickel, et de chauffer pendant au moins 2 heures (H. Moissan).

2° Par décomposition de l'amidure par la chaleur dans le vide; ce procédé réussit en particulier très bien pour l'azoture de baryum (Guntz et Mentrel). L'amidure de baryum chauffé dans le vide à 400° donne lieu à un dégagement gazeux faible qui devient très vif vers 430°; pendant qu'on opère la température doit être maintenue entre 410° et 450°; la réaction étant réversible, il faut continuellement maintenir le vide.

Propriétés. — Ce sont des produits cristallisés dont la couleur varie du jaune au brun suivant leur mode de préparation; fusibles dans le vide vers 1000° pour celui de baryum, et à la pression normale vers 1200° pour celui de calcium; la densité de ce dernier est de 2,63 à +17°. Leur propriété la plus caractéristique est leur décomposition par l'eau; l'action de l'eau donne lieu, à froid, à un dégagement d'ammoniaque avec formation de l'hydrate correspondant.

L'hydrogène au rouge décompose l'azoture de calcium avec formation d'hydruire; les halogènes l'attaquent avec incandescence; sa combustion dans l'air ou dans l'oxygène est accompagnée d'une vive incandescence; le soufre, le phosphore le transforment en sulfure et en phosphure; le bore et le silicium jusqu'à 1000° n'ont aucune action; le carbone à la température du four électrique produit du carbure (H. Moissan).

⁽¹⁾ H. MOISSAN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. XVIII, 1899, p. 318.

⁽²⁾ GUNTZ et MENTREL, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XXIX, 1903, p. 582.

L'oxyde de carbone détruit, au rouge, l'azoture de strontium sans production de cyanure ; avec celui de baryum il se forme un mélange d'oxyde et de cyanure.

L'azoture de baryum obtenu par la méthode de Guntz fixe de nouveau l'ammoniaque vers 430° pour redonner l'amidure.

Les acides étendus et à froid, à cause de leur dilution, décomposent l'azoture de calcium ; il se forme un mélange de sels de chaux et d'ammoniaque.

La chaleur de formation de l'azoture de baryum est :



Azothydrates $\text{Az}^6 \text{Ba}$; $\text{Az}^6 \text{Sr}$; $\text{Az}^6 \text{Ca}$.

Ils se préparent tous trois en saturant une solution d'acide azothydrique par l'hydrate correspondant et concentration sur l'acide sulfurique (Dermis et Benedict) ⁽¹⁾ ; ou par décomposition de l'azothydrate d'ammoniaque par la baryte (Berthelot et Matignon) ⁽²⁾.

La chaleur de formation du composé barytique est :



Ils se présentent comme des corps solides cristallisés peu solubles dans l'eau et explosifs.

Amidures $\text{Ba}(\text{AzH}^2)^2$; $\text{Sr}(\text{AzH}^2)^2$; $\text{Ca}(\text{AzH}^2)^2$.

Les trois amidures de calcium, de strontium et de baryum sont connus.

Ils se forment dans la décomposition lente du calcium-ammonium (H. Moissan) du strontium-ammonium (Røederer) et par celle du baryum-ammonium dans des conditions déterminées entre + 30° et + 60° (Mentrel) ⁽³⁾ ou encore par l'action de l'ammoniac gazeux sur le baryum à + 280° (Mentrel) ⁽³⁾.

(1) DERMIS et BENEDICT, *Zeits. f. anorg. Chem.*, t. XVII, 1898, p. 18.

(2) BERTHELOT et MATIGNON, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. II, 1894, p. 144.

(3) MENTREL, *Comptes rendus*, t. CXXXV, 1902, p. 710 ; *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXIX, 1903, p. 497.

Propriétés. — Les amidures de calcium et baryum sont des composés solides; celui de baryum fond vers $+275^{\circ}$ – 280° en un liquide grisâtre; dans le vide vers 430° il se transforme en azoture (préparation). Sa chaleur de formation est :



Métaux-ammoniums $\text{Ba}(\text{AzH}^3)^2$; $\text{Sr}(\text{AzH}^3)^6$; $\text{Ca}(\text{AzH}^3)^4$.

Historique. — Nous ne connaissons pas la véritable nature de ces composés, et la discussion qui se poursuit actuellement à ce sujet, pour les métaux-ammoniums alcalins, ne nous permet pas encore d'être, par analogie, définitivement fixé; ils ont été étudiés par H. Moissan ⁽¹⁾, Guntz et Mentrel ⁽²⁾, et Røederer ⁽³⁾.

Préparation. — Ils se préparent par l'action de l'ammoniac gazeux sec sur les métaux (calcium, baryum, strontium) ou sur leurs amalgames riches (baryum), mais les conditions d'obtention sont différentes pour chacun d'eux : pour celui de calcium il faut opérer vers 15° ; entre $+15^{\circ}$ et $+20^{\circ}$ il ne se produit qu'une combinaison solide et l'on n'observe pas de liquéfaction comme pour les métaux alcalins (H. Moissan).

Pour celui de baryum on opère au-dessous de $+28^{\circ}$; au-dessous de -23° il se transforme en un liquide bleu; à -50° il y a séparation d'un liquide huileux bleu foncé peu soluble dans l'ammoniac liquéfié (Mentrel) (*loc. cit.*).

Pour celui de strontium l'action commence à -70° ; elle est complète à -45° (Røederer).

Propriétés. — Le calcium-ammonium est solide, de couleur bronzée; il correspond à la formule $\text{Ca}(\text{AzH}^3)^4$; ils s'enflamment au contact de l'air. A la température de -70° le calcium-ammonium et le chlorure d'ammonium en solution dans l'ammoniac liquide réagissent, donnent du chlorure de

⁽¹⁾ H. MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXXVII, 1898, p. 911; *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. XVIII, 1899, p. 325.

⁽²⁾ GUNTZ, *Comptes rendus*, t. CXXXIII, p. 872.

⁽³⁾ RØEDERER, *Comptes rendus*, t. CXL, 1905, p. 1252; *Bull. de la Soc. Chim.*, 3^e série, t. XXXV, 1906, p. 716.

calcium, de l'hydrogène et de l'ammoniac mais pas d'ammonium (H. Moissan); il en est de même avec l'hydrogène sulfuré liquide; l'acétylène à la même température fournit un composé de formule $\text{CaC}^2, \text{C}^2\text{H}^2, 4\text{AzH}^2$ qui se présente en beaux cristaux transparents (H. Moissan).

Ils se transforment lentement en amidures correspondants.

Le bioxyde d'azote donne avec le baryum-ammonium de l'hypoazotite de baryum; l'oxyde de carbone réagit sur les solutions de strontium-ammonium et baryum-ammonium dans l'ammoniac liquide et forme du strontium carbonyle $\text{Sr}(\text{CO})^2$ et du baryum carbonyle $\text{Ba}(\text{CO})^2$.

Hypoazotites $\text{Az}^2\text{O}^2\text{M} + n\text{H}^2\text{O}$; $\text{M} = \text{Ba}; \text{Sr}; \text{Ca}$.

Les trois hypoazotites alcalino-terreux ont été étudiés: celui de baryum cristallise avec $4\text{H}^2\text{O}$, celui de strontium avec $5\text{H}^2\text{O}$, celui de calcium avec $4\text{H}^2\text{O}$.

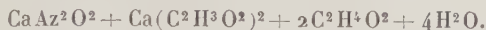
Préparation. — Ceux de baryum et de strontium se forment par l'action du bioxyde d'azote sur le baryum-ammonium et sur le strontium-ammonium.

On les prépare:

1° Par double décomposition entre l'hypoazotite d'argent et un chlorure soluble en présence d'une petite quantité d'acide nitrique (calcium et strontium) ou d'ammoniac (baryum);

2° Par double décomposition également entre un chlorure alcalino-terreux et l'hypoazotite de sodium.

Propriétés. — Ces sels sont cristallisés, peu solubles dans l'eau, décomposables par la chaleur, solubles dans les acides étendus et reprecipitables par l'ammoniac; ils forment des combinaisons avec l'acide acétique ou les acétates alcalino-terreux et fournissent des acétohypoazotites



Celui de baryum, qui a une formule semblable, cristallise avec $5\text{H}^2\text{O}$ (Maquenne) ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ MAQUENNE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XVIII, 1889, p. 551.

Azotites $\text{Az}^2\text{O}^4\text{M}$, $n\text{H}^2\text{O}$.

Le composé barytique cristallise avec 4^{mol} d'eau, les combinaisons strontique et calcique avec 1^{mol} d'eau.

Préparation. — Ces composés s'obtiennent :

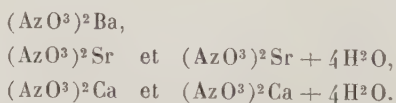
1° Par l'action du nitrite d'argent sur l'hydrate correspondant;

2° Par calcination ménagée du nitrate alcalino-terreux puis purification.

Propriétés. — Les azotites sont des corps solides cristallisés très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool. La chaleur de formation du composé barytique est :

**Azotates** $(\text{AzO}^3)^2\text{M}$; $\text{M} = \text{Ba}; \text{Sr}; \text{Ca}$.

Ils existent à l'état anhydre et à l'état hydraté. On connaît :



Azotates anhydres. — 1° On déshydrate par la chaleur ceux qui s'obtiennent le plus fréquemment à l'état hydraté; ou bien on opère la cristallisation à chaud (strontium).

Pour celui de baryum, qui ne cristallise qu'à l'état anhydre, on peut encore l'obtenir :

1° En saturant l'acide nitrique par la baryte ou par son carbonate;

2° Par double décomposition entre le nitrate de soude et le chlorure de baryum (on les sépare par différence de solubilité); ou entre le sulfure de baryum et le nitrate de soude.

Propriétés. — Ces corps sont solides d'une densité de 2

à 2,5 pour l'azotate anhydre de calcium, de 2,85 pour celui de strontium, de 3,2 pour celui de baryum. Leur point de fusion est respectivement de 561° pour celui de calcium et 592° pour celui de baryum, ils sont solubles dans l'eau ; ceux de calcium et de strontium s'y combinent.

Leur chaleur de formation est de



Les propriétés que nous allons énoncer se rapportent principalement au nitrate de baryum.

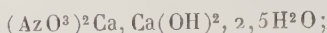
La solution saturée de nitrate barytique bout à + 102°; il est insoluble dans l'alcool absolu, très peu soluble dans l'alcool étendu, insoluble dans l'acide azotique concentré, presque insoluble dans l'acide chlorydrique, entièrement décomposé par la chaleur au rouge (préparation de la baryte anhydre). L'hydrogène et l'oxyde de carbone le réduisent, le premier en donnant un hydrate, le second un mélange d'oxyde anhydre et de carbonate.

Azotates cristallisés. — Ce sont les nitrates de strontium et de calcium qui cristallisent le plus fréquemment avec 4^{mol} d'eau.

Préparation. — Ils s'obtiennent par la saturation de l'acide nitrique, par leur oxyde ou leur carbonate et cristallisation de la solution dans les conditions normales de température et de pression.

Propriétés. — Ce sont des corps solides cristallisant difficilement (surtout celui de calcium) à cause de leur déliquescence; leur densité est de 2,11 à 2,25 pour celui de strontium, de 1,8 à 1,9 pour celui de calcium; le point de fusion de ce dernier est de 44°; ils sont extrêmement solubles dans l'eau; le nitrate de strontium est à peu près insoluble dans l'alcool; il faut, suivant les auteurs, 4189 parties ou 8500 parties d'alcool absolu pour dissoudre une partie de cet azotate; il n'en est pas de même de celui de calcium; les solutions de nitrate calcique dissolvent à volume égal plus de gaz ammoniac que l'eau pure, elles forment avec la chaux éteinte des azotates

basiques anhydre et hydraté; l'hydraté a pour formule



il devient anhydre à $+ 160^{\circ}$.

La chaleur de formation de ce dernier est de



COMBINAISONS AVEC LE PHOSPHORE.

Phosphures Ba^3P^2 ; Sr^3P^2 ; Ca^3P^2 .

Ces trois composés ont été isolés; le plus important est celui de calcium. Le phosphore à l'état de vapeurs réagit même violemment sur les oxydes alcalino-terreux pour donner des produits amorphes de formule P^2CaO (P. Thénard) ⁽¹⁾ (Dulong) ⁽²⁾; ce sont probablement des mélanges de phosphures, de phosphates avec peut-être de l'oxyde; en tous cas, ce ne sont pas des produits purs.

Préparation. — 1° La préparation synthétique de celui de calcium a été réalisée par Moissan ⁽³⁾.

2° Tous trois s'obtiennent par la réduction du phosphate tribasique correspondant par le charbon, au four électrique; il est important de bien limiter le temps de chauffe pour ne pas laisser dans la masse de phosphate non réduit on pour ne pas transformer le phosphore en carbure par un excès de chauffe (H. Moissan) (Regnault) ⁽⁴⁾ (Jaboin) ⁽⁵⁾.

Propriétés. — Quel que soit le procédé, tous trois se présentent sous l'aspect d'une masse de couleur rouge brun, celui de baryum est plus foncé. Leur densité est respectivement de 3,183; 2,68; 2,51 à la température ordinaire.

Ils fondent tous trois à la température de l'arc, celui de cal-

(¹) P. THÉNARD, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XIV, 1845, p. 12.

(²) DULONG, *Mém. Soc. d'Arcueil*, t. III, p. 408.

(³) H. MOISSAN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. XVIII, 1899, p. 328. — *Comptes rendus*, t. CXXVIII, 1899, p. 787.

(⁴) REGNAULT, *Comptes rendus*, t. CXXVIII, 1899, p. 883.

(⁵) JABOIN, *Comptes rendus*, t. CXXIX, 1899, p. 762.

cium se dissocie lentement vers 2000°. Ils sont violemment attaqués par les halogènes; celui de calcium résiste jusqu'à 1200° à l'action de l'azote, à celle de l'arsenic jusqu'à la température de fusion du verre, à celle du bore et du carbone jusqu'à 700°; mais il n'en est pas de même pour le carbone; à la température du four électrique, il déplace totalement le phosphore de sa combinaison; les oxydants attaquent le phosphure de calcium avec incandescence; mais la réaction la plus importante est celle que ces composés produisent avec l'eau; il se dégage de l'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable avec formation d'hydrate correspondant ⁽¹⁾.

Hypophosphites $M(PO^2H^2)^2$; $M = Ba; Sr; Ca$.

Les hypophosphites de calcium et de strontium s'obtiennent anhydres; celui de baryum est hydraté.

Préparation. — 1° Saturation de l'acide hypophosphoreux par le carbonate alcalino-terreux;

2° En faisant agir le phosphore sur le sulfure alcalino-terreux;

3° Par ébullition du phosphore avec un lait d'oxyde alcalino-terreux. C'est surtout à ce dernier moyen qu'on a le plus souvent recours; il se forme en même temps de l'hydrogène phosphoré, qu'on laisse se dégager; la liqueur est ensuite traitée par un courant de gaz carbonique et, après s'être débarrassé du carbonate alcalino-terreux, on évapore.

Propriétés. — Les combinaisons calciques et strontiques sont anhydres; celle de baryum obtenue normalement est hydratée; elle peut cependant être obtenue anhydre; les deux premières sont des cristaux inaltérables à l'air, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool; la combinaison barytique est également très soluble dans l'eau; l'acide nitrique la transforme en métaphosphate.

⁽¹⁾ Le produit de Thénard décompose l'eau avec production d'hydrogène phosphoré spontanément inflammable (contenant une certaine quantité de phosphure liquide).

Phosphites.

Les phosphites neutres et les phosphites acides ont été isolés.

Phosphites neutres $M.HPO^3 + n.H^2O$. — Ils s'obtiennent en traitant les chlorures alcalino-terreux par le phosphate d'ammonium.

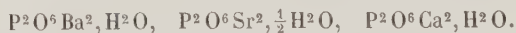
Ce sont des poudres cristallines difficilement solubles dans l'eau ; celui de calcium contient $\frac{3}{2}H^2O$ et celui de strontium 1^{mol} d'eau ; celui de baryum se dépose le plus souvent anhydre.

Phosphites acides $M.HPO^3.PO^3.H^3 + n.H^2O$. — Ils se forment en saturant par un carbonate alcalino-terreux 1^{mol} d'acide phosphoreux, puis en additionnant le produit obtenu d'une nouvelle molécule de cet acide. Ils paraissent contenir tous trois 1^{mol} d'eau. Ce sont des corps solides, solubles dans l'eau ; décomposables par l'alcool ou l'eau bouillante en régénérant le sel neutre.

Hypophosphates.

Ces sels, comme les précédents, existent sous la forme de combinaison neutre et acide.

NEUTRES. — Les combinaisons suivantes ont été préparées :



Ce sont des précipités gélatineux qui se forment quand on traite un chlorure alcalino-terreux par l'hypophosphate de soude ; suivant les conditions de la précipitation, ils peuvent être cristallisés (Ed. Deschiens) ⁽¹⁾.

ACIDES. — Ils répondent aux formules suivantes :



⁽¹⁾ ED. DESCHIENS, *Thèse Doct. Univ. (Pharmacie)*, n° 8, 1906, p. 45 et suiv.

On les obtient soit en traitant le sel neutre par l'acide hypophosphorique (Salzer) ⁽¹⁾, soit en précipitant le chlorure alcalino-terreux par l'hypophosphate acide de soude (Salzer) et en faisant recristalliser dans l'acide nitrique étendu (Jolly) ⁽²⁾.

Ce sont des cristaux se déshydratant facilement sous l'action de la chaleur; celui de calcium cristallise avec 6^{mol} d'eau; celui de strontium avec 1^{mol}; celui de baryum avec 2^{mol}.

Phosphates.

Nous les étudierons dans l'ordre suivant :

I. Orthophosphates.....	$\left\{ \begin{array}{l} a. \text{ Monobasiques.} \\ b. \text{ Bibasiques.} \\ c. \text{ Tribasiques.} \end{array} \right.$
II. Pyrophosphates.....	Même classification.
III. Métaphosphates.....	Même classification.

I. — Orthophosphates.

a. MONOBASIQUES $(\text{PO}^4)^2\text{MH}^4, n\text{H}^2\text{O}$. — On ne trouve guère dans la nature, et en très petite quantité, que le phosphate monocalcique (roche phosphatée de Bougie, Algérie).

Préparation. — 1° Dissolution des carbonates alcalino-terreux dans l'acide phosphorique en excès;

2° Action des acides minéraux et particulièrement l'acide orthophosphorique, sur les phosphates bi- et tribasiques.

Propriétés. — Ces composés ne cristallisent pas tous trois avec le même nombre de molécules d'eau; celui de baryum est anhydre; on assigne à ceux de strontium et de calcium 1^{mol}. Ils ont comme densité, 2,8 à 2,9 pour celui de baryum, et 2,02 pour celui de calcium; ils sont tous trois inaltérables à l'air quand ils sont purs. Celui de calcium devient anhydre

(¹) SALZER, *Ann. Chim. Lieb.*, t. CXCIV, 1878, p. 36; t. CCXXXII, 1886, p. 114; t. CCXI, 1882, p. 32.

(²) JOLY, *Comptes rendus*, t. CI, 1885, p. 1148.

à 100° et, vers 200°, il se décompose en pyrophosphate et acide métaphosphorique.

Leur chaleur de formation est :



L'eau possède sur ces phosphates monobasiques une action dissolvante et une action décomposante; à froid et quand la quantité d'eau est faible, il y a formation du composé bibasique hydraté et d'acide phosphorique libre; à 100° la transformation est plus rapide; les acides étendus ont une action analogue.

b. BIBASIQUES $(\text{PO}^+)^2\text{M}^2\text{H}^2, n\text{H}^2\text{O}$. — Comme pour le composé monobasique, on ne rencontre guère dans la nature que le phosphate bicalcique (brushite).

Préparation. — 1° Les trois phosphates bibasiques s'obtiennent par le procédé suivant : on traite une dissolution de chlorure alcalino-terreux en quantité calculée, additionnée d'une quantité également déterminée d'acide chlorhydrique, par une solution saturée froide de phosphate disodique; il se fait d'abord un phosphate tribasique gélatineux et une solution acide qui, par réaction mutuelle, donne du phosphate bibasique (Joly);

2° En traitant des poids calculés de phosphate tribasique par des quantités connues d'acide phosphorique;

3° En traitant également en quantités calculées les phosphates monobasiques par des phosphates tribasiques.

Ceux de baryum et de calcium se préparent encore :

1° Par l'action de l'eau seule ou contenant de l'acétate de potasse sur le phosphate monobasique.

De plus, celui de calcium s'obtient encore en traitant un poids déterminé de cendre d'os par une quantité calculée d'acide chlorhydrique et en ajoutant une quantité également connue d'ammoniaque (Barillé) ⁽¹⁾.

(1) BARILLÉ, *Rép. Pharm.*, 1897, p. 536.

Propriétés. — Le composé barytique renferme le plus souvent 1^{mol} d'eau; celui de strontium cristallise avec 4^{mol}; celui de calcium avec 2^{mol}.

Leur chaleur de formation est :

2PO ³ H ³ diss. + 2BaO diss.	+50 ^{Cal} ,800 (Berthelot)
2PO ³ H ³ diss. + 2SrO diss. + 4H ² O .	+50 ^{Cal} ,400
2PO ³ H ³ diss. + 2CaO diss.	+49 ^{Cal} ,000 à 58 ^{Cal} ,000
(suivant l'état du précipité)	

Ces composés sont cristallisés, peu solubles dans l'eau; leur solubilité croît du baryum au calcium; la dissolution aqueuse (surtout obtenue à chaud) du phosphate bicalcique s'effectue avec décomposition, il se forme du phosphate tricalcique qui, à la longue, semble se recombinaison avec les produits de décomposition pour former une combinaison intermédiaire entre le bi- et le tricalcique; ces trois phosphates sont solubles dans les acides et dans les dissolutions salines, surtout dans le citrate d'ammoniaque.

c. TRIBASIQUES (PO³)²M³.

État naturel. — Le phosphate tricalcique est assez abondant dans la nature (voir État naturel).

Préparation. — 1° Saturation de l'acide phosphorique par l'oxyde alcalino-terreux jusqu'à réaction alcaline;

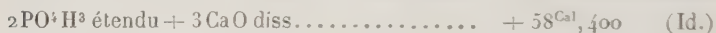
2° Précipitation du chlorure alcalino-terreux en solution par le phosphate trisodique ou un autre phosphate alcalin, mais en liqueur ammoniacale; dans le cas du phosphate barytique et si l'on opère la précipitation par le phosphate disodique, il faut, pour empêcher la formation d'un composé sodicobarytique, opérer en présence d'un excès d'eau de baryte (Villiers) (1): le phosphate tribasique cristallise lentement avec dégagement de chaleur (Berthelot) (2).

Propriétés. — Ils constituent des composés blancs, plus ou moins cristallins; anhydres quand ils ont été desséchés à 100°.

(1) VILLIERS, *Comptes rendus*, t. CIV, 1887, p. 1103.

(2) BERTHELOT, *Comptes rendus*, t. CIII, 1886, p. 911.

Leur chaleur de formation est :



Ils sont réduits par le carbone à la température de l'arc; en présence de silice, la réduction s'effectue à plus basse température; en présence du charbon, le chlore donne au rouge avec le phosphate tricalcique des chlorures de phosphore; l'oxyde de carbone dans les mêmes conditions, donne des produits de réduction; un mélange de chlore et d'oxyde de carbone sur un mélange de phosphate tricalcique et de charbon le transforme vers 350° intégralement en oxychlorure de phosphore.

Les métaux alcalins donnent naissance à des phosphures.

Ils sont insolubles ou peu solubles dans l'eau; la solubilité du composé calcique est très variable suivant l'état physique dans lequel on l'emploie; elle peut varier de 12500 parties d'eau pour 4 parties de composé fraîchement précipité à 30000 parties pour 1 partie du même corps préalablement calciné; il est plus soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique que dans l'eau pure (Schlœsing) ⁽¹⁾ (Barillé) ⁽²⁾.

Celui de calcium a été employé comme catalyseur (Sanderens).

Ils sont tous trois solubles dans l'acide phosphorique en produisant des phosphates monobasiques (préparation); ils fixent l'acide sulfureux pour donner: le phosphate tricalcique, une combinaison cristallisée stable; celui de baryum, du sulfite et du phosphate monobarytique.

Ils sont solubles dans les acides minéraux en donnant des composés différents suivant l'excès d'acide; ils sont plus solubles dans les dissolutions salines que dans l'eau: en particulier, le phosphate tricalcique est un peu soluble dans différents sels ammoniacaux d'acide minéral ou organique, entre autres dans le citrate d'ammoniaque; une quantité de citrate d'am-

⁽¹⁾ SCHLÆSING, *Comptes rendus*, CXXXI, 1900, p. 149.

⁽²⁾ BARILLÉ, *Thèse Doctorat Université*, Paris (Pharmacie), n° 4, 1900, p. 68.

moniaque correspondant à 100 parties d'acide citrique dissout 7 parties de phosphate tricalcique (Terreil) ⁽¹⁾.

SUPERPHOSPHATES.

L'emploi des phosphates dans l'agriculture a pris une importance telle que l'industrie des engrais n'a négligé aucune des sources pouvant lui en fournir ou lui fournir de l'acide phosphorique; mais les phosphates minéraux qu'on trouve dans la nature offrent une assez grande résistance aux agents du sol même quand ils sont finement moulus; aussi a-t-on eu l'idée de les attaquer par l'acide sulfurique, c'est-à-dire d'en faire des *superphosphates*. On fabrique des superphosphates soit :

- a. Avec des phosphates minéraux;
- b. Avec des os verts;
- c. Avec des os dégélatinés.

En principe on traite les phosphates par l'acide sulfurique, en quantité telle qu'il se forme du phosphate monocalcique soluble dans l'eau, c'est-à-dire 2^{mol} d'acide sulfurique pour 1^{mol} de phosphate tribasique; mais on constate le plus souvent qu'avec le temps certains superphosphates perdent de leur solubilité, c'est-à-dire qu'ils *rétrogradent*. Ce phénomène, qui est dû à la présence d'oxyde de fer et d'alumine, provient d'une succession de réactions indiquées et étudiées par Millot ⁽²⁾.

a. Phosphates minéraux.

Le phosphate est finement moulu (tamis n° 80) et attaqué par de l'acide sulfurique sortant des chambres de plomb et marquant 52°-53°.

Les quantités d'acide à employer dépendent de la quantité réelle de phosphate qui existe dans le produit naturel ainsi que de celle du carbonate et du fluorure. On prend donc assez d'acide pour saturer le carbonate (molécule à molécule), le fluo-

⁽¹⁾ TERREIL, *Bull. Soc. Chim.*, 2^e série, t. XXXV, 1881, p. 548.

⁽²⁾ MILLOT, *Annales agronomiques*, 1875.

rure (molécule à molécule) plus 2^{mol} pour 1^{mol} de phosphate réel ; on fait un essai préalable sur de faibles quantités avec les proportions qui ont été calculées. L'attaque produit de l'acide fluorhydrique, du fluorure de silicium qui sont entraînés par des ventilateurs dans des colonnes remplies de coke sur lequel circule de l'eau.

b. Os verts.

On emploie les résidus de tabletterie et de fabrication de boutons ; on les broie finement et on les attaque de la même façon que les phosphates minéraux ; mais comme ils ne contiennent ni fluorure ni silice on peut opérer à l'air libre, sur le sol, d'une façon analogue à celle employée par les maçons pour la préparation de leur mortier. Ces superphosphates ne rétrogradent pas.

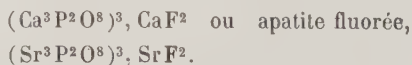
c. Os dégélatinés.

Les os dégélatinés sont broyés et la poudre obtenue est traitée par l'acide sulfurique d'une façon analogue au traitement précédent.

COMBINAISONS DES PHOSPHATES TRIBASIQUES AVEC LES HALOÏDES
DES MÉTAUX ALCALINO-TERREUX.

Ces combinaisons dont beaucoup existent avec les trois métaux alcalino-terreux sont surtout étudiées avec le calcium.

Fluophosphates. — Ce composé a été isolé, pour le strontium et pour le calcium, et correspond à la formule



Ils s'obtiennent :

1° En traitant à fusion le phosphate tribasique par le fluorure de potassium et un grand excès de chlorure de potassium, puis lessivage de la masse (Ditte) ⁽¹⁾ ;

(1) DITTE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. VIII, 1886, p. 511.

2° Par fusion puis lessivage d'un mélange d'anhydride phosphorique et de fluorure alcalino-terreux en présence d'un excès de chlorure de potassium.

Les deux fluophosphates sont constitués par des cristaux transparents, très brillants, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'acide nitrique dilué.

Chlorophosphates

$(\text{Ca}^3\text{P}^2\text{O}^8)^3, \text{CaCl}^2$ ou apatite chlorée,

$(\text{Sr}^3\text{P}^2\text{O}^8)^3, \text{SrCl}^2,$

$(\text{Ba}^3\text{P}^2\text{O}^8)^3, \text{BaCl}^2$

S'obtiennent par plusieurs procédés, entre autres par une méthode analogue à la précédente. Tous sont composés de prismes hexagonaux réguliers.

On connaît également

$\text{Ca}^3\text{P}^2\text{O}^8, \text{CaCl}^2$ ou wagnérite chlorée,

$\text{Ba}^3\text{P}^2\text{O}^8, \text{BaCl}^2,$

$(\text{Ca}^3\text{P}^2\text{O}^8)^3, \text{CaFCl}$ ou apatite artificielle;

les bromophosphates

$(\text{Ca}^3\text{P}^2\text{O}^8)^3, \text{CaBr}^2$ ou apatite bromée,

$\text{Ca}^3\text{P}^2\text{O}^8, \text{CaBr}^2$ ou wagnérite bromée.

II. — Pyrophosphates $\text{P}^2\text{O}^7\text{M}^2, n\text{H}^2\text{O}$.

Préparation. — Ils se préparent :

1° A l'état anhydre (baryum et strontium) par fusion de l'oxyde, du sulfate ou mieux du phosphate alcalino-terreux avec le pyrophosphate de sodium;

2° A l'état hydraté en précipitant le nitrate alcalino-terreux par une solution de pyrophosphate de sodium;

3° Par saturation de l'acide pyrophosphorique par l'hydrate alcalino-terreux.

Propriétés. — Le pyrophosphate calcique cristallise avec 1^{mol} ou 1^{mol},5 d'eau; ceux de baryum et de strontium cristallisent avec 1 H²O.

Ce sont des corps insolubles dans l'eau, solubles dans les acides; l'acide oxalique donne avec le pyrophosphate de calcium un pyrophosphate acide hydraté, régénérant l'orthophosphate dans de certaines conditions.

Le pyrophosphate de baryum anhydre a une densité de 3,9.

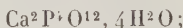
III. — Métaphosphates.

On ne connaît que les métaphosphates de calcium et ceux de baryum, ils forment des séries dans lesquelles ces composés possèdent des formules multiples les unes des autres.

Les monométaphosphates



les bimétaphosphates



les trimétaphosphates



les hexamétaphosphates de baryum et de calcium ont été isolés.

Les monométaphosphates se forment par déshydratation des orthophosphates monobasiques correspondants.

Les bi-, tri-, hexaphosphates par double décomposition entre une solution d'un chlorure alcalino-terreux soluble et une autre solution de bi-, tri-, ou hexamétaphosphate alcalin.

COMBINAISONS AVEC L'ARSENIC.

Arséniures Ba^3As^2 ; Sr^3As^2 ; Ca^3As^2 .

Préparation. — 1° La préparation synthétique a été faite pour le calcium par P. Lebeau ⁽¹⁾.

2° Celui de calcium se forme aussi par l'action de l'hydro-

(¹) P. LEBEAU, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. XXV, 1902, p. 470.

gène arsénié liquéfié sur le calcium et sur le calcium-ammonium (P. Lebeau) ⁽¹⁾.

3° Leur véritable mode de préparation consiste à réduire au four électrique les arsénates alcalino-terreux par le charbon (P. Lebeau) ⁽¹⁾.

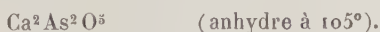
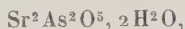
Propriétés. — Lorsqu'ils sont préparés au four électrique les arséniures alcalino-terreux se présentent sous la forme de corps fondu cristallin, de couleur brune; leur densité est à + 15° de 4,1 pour l'arséniure de baryum, de 3,6 pour celui de strontium, de 2,5 pour celui de calcium. Ils sont irréductibles par l'hydrogène, sont facilement attaqués par les halogènes; sous l'action de la chaleur ils se combinent à l'oxygène et au soufre; mais de même que les azotures et les phosphures, l'une de leurs propriétés, la plus remarquable, est l'action de l'eau à la température ordinaire: il y a, en même temps qu'une formation d'hydrate alcalino-terreux, un dégagement d'hydrogène arsénié gazeux [méthode de préparation de ce composé (P. Lebeau)].

Arsénites.

Orthoarsénites $\text{Ba}^3(\text{AsO}^3)^2$; $\text{Sr}^3(\text{AsO}^3)^2$; $\text{Ca}^3(\text{AsO}^3)^2$. — Ils s'obtiennent par double décomposition entre une solution de chlorure alcalino-terreux et une solution d'orthoarsénite de potassium.

Ce sont des poudres blanches amorphes, peu solubles dans l'eau froide.

Pyroarsénites. — Ils ont pour formule



Ceux de baryum et de calcium se produisent en ajoutant, à une solution d'acide arsénieux, de l'eau de baryte ou de l'eau

(1) P. LEBEAU, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. XXV, 1902, p. 470.
— *Comptes rendus*, t. CXXVIII, 1899, p. 95, et t. CXXIX, 1899, p. 47.

de chaux en excès; celui de strontium résulte de l'action d'une solution aqueuse d'acide arsénieux sur une solution alcoolique de chlorure de strontium.

Métarsénites. — On connaît celui de baryum et celui de calcium; ils correspondent aux formules BaAs^2O^4 et CaAs^2O^4 , et s'obtiennent tous deux en précipitant en liqueur ammoniacale les chlorures alcalino-terreux par l'arsénite d'ammoniaque.

Arséniates.

Nous les examinerons en suivant le même ordre que nous avons employé pour l'étude des phosphates.

I. — Orthoarséniates.

a. Bibasiques $(\text{As O}^4)^2\text{M}^2\text{H}^2, n\text{H}^2\text{O}$; $\text{M} = \text{Ba}; \text{Sr}; \text{Ca}$.

Préparation. — Ils se forment :

1° En saturant une solution d'acide arsénique par le carbonate alcalino-terreux;

2° En précipitant le chlorure alcalino-terreux par l'arséniate bisodique.

Propriétés. — Le sel bibarytique cristallise avec 1^{mol} d'eau, celui de strontium possède un nombre de molécules d'eau variable avec son mode de préparation; le bicalcique cristallise ordinairement avec 4^{mol}, mais il peut, d'après les circonstances suivant lesquelles il a été obtenu, en avoir 2, 3 ou 5.

Sous l'action de la chaleur, à 250° pour celui de calcium, ils se transforment en pyroarséniates.

b. Tribasiques $(\text{As O}^4)^2\text{M}^3$.

Préparation. — Ils prennent naissance :

1° Par fusion d'un mélange d'oxyde anhydre, d'orthoarséniate de soude et d'un chlorure alcalin (baryum et strontium);

2° Par saturation de l'acide orthoarsénique par l'hydrate alcalino-terreux;

3° Par double décomposition en liqueur ammoniacale entre une solution de chlorure alcalino-terreux et une solution d'arséniate alcalin (par ce procédé le composé tribarytique contient toujours du chlore).

Propriétés. — Quand ils sont obtenus par voie sèche, ils sont bien cristallisés; par voie humide, ce sont des poudres blanches d'hydratation variable; ils sont peu solubles dans l'eau, mais solubles dans les acides.

COMBINAISONS DES ORTHOARSÉNIATES TRIBASIQUES
AVEC LES CHLORURES ALCALINO-TERREUX.

On prépare, par les mêmes procédés que ceux qui ont été indiqués aux phosphates tribasiques, des composés qui correspondent à la formule



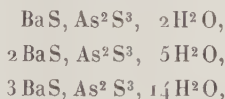
M étant un métal alcalino-terreux et X un halogène (Debray) (Ditte).

II. — Pyroarséniates $As^2O^7M^2$.

Ces composés sont peu importants; ils se forment en traitant les oxydes anhydres ou leur carbonate par du métarséniate alcalin fondu à basse température (Lefebvre) (1).

Sulfoarsénites.

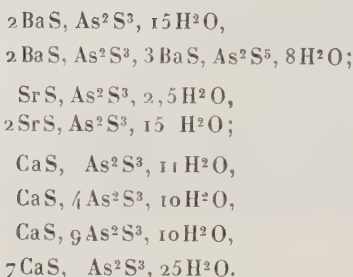
Les sulfhydrates alcalino-terreux dissolvent le trisulfure ou le pentasulfure d'arsenic en donnant des liqueurs qui, suivant les conditions de concentration, laissent déposer des sulfoarsénites de compositions différentes (2); ce sont :



(1) LEFEBVRE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XXVII, 1892, p. 5.

(2) NILSON, *J. Prakt. Chem.*, 2^e série, t. XIV, 1876, p. 54.

et



Il se forme également des *sulfoxyarsénites* par l'oxydation à l'air, à la température de l'ébullition de solutions de certains composés précédents.

COMBINAISONS AVEC L'ANTIMOINE.

Antimoniures Ca^3Sb^2 .

L'antimoniure de calcium a été seul isolé.

Le calcium et l'antimoine se combinent avec une très grande élévation de température qui amène la fusion de la combinaison (H. Moissan) ⁽¹⁾.

En étudiant l'action réductrice de certains alliages alcalins (antimoine-sodium) sur les chlorures alcalino-terreux, Caron ⁽²⁾ a obtenu un alliage antimoine-calcium peu riche en calcium (environ 8 pour 100) qui, sous l'action de l'eau, dégageait de l'hydrogène contenant de l'hydrogène antimonié.

Antimoniates.

Neutres. — Ils correspondent aux formules

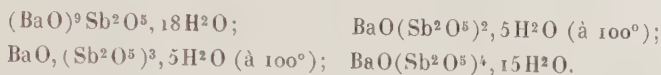


⁽¹⁾ H. MOISSAN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série. t. XVIII, 1899, p. 305.

⁽²⁾ CARON, *Comptes rendus*, t. XLVIII, 1859, p. 440; t. L, 1860, p. 547.

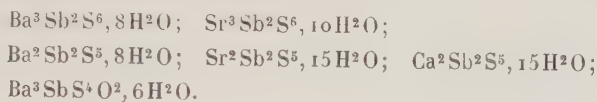
et se précipitent quand on traite les solutions des chlorures alcalino-terreux par un antimoniate alcalin.

Basiques. — On ne connaît que les composés barytiques. Ce sont :



Sulfoantimonites et sulfoantimoniates.

Comme pour les dérivés arsénicaux correspondants; les sulfhydrates alcalino-terreux dissolvent, quoique plus difficilement, les sulfures d'antimoine. Ont été préparés (¹) :



COMBINAISONS AVEC LE BISMUTH.

Bismuthite (BiO^3)²Ba. — Le bismuthite est de couleur jaune et moins altérable que les composés alcalins correspondants (Aloy et Frébault) (²).

COMBINAISONS AVEC LE VANADIUM.

Il n'existe pas de composés binaires.

Vanadates.

Les vanadates alcalino-terreux sont très nombreux. D'une façon générale, ils se préparent par double décomposition entre une solution d'un sel alcalino-terreux (chlorure, azotate) et une solution d'un vanadate ou bivanadate alcalin (potas-

(¹) POUGET, *Comptes rendus*, t. CXXVI, 1898, p. 1792.

(²) ALOY et FRÉBAULT, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XXXV, 1906, p. 399.

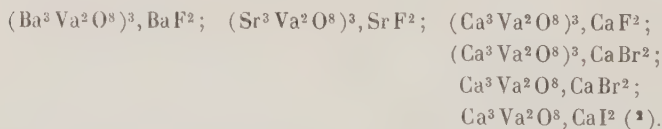
sium, sodium, ammonium) et en opérant tantôt en liqueur acétique ou en liqueur ammoniacale; c'est ce qui explique le grand nombre de ces combinaisons ⁽¹⁾ :

Ba Va ² O ⁶ ;	Sr Va ² O ⁶ , 4 H ² O;	Ca Va ² O ⁶ , 4 H ² O;
Ba Va ² O ⁶ , 11 H ² O;	Sr ³ Va ² O ⁸ ;	Ca Va ⁴ O ¹¹ , 6 H ² O;
Ba ² Va ² O ⁷ ;	Sr ³ Va ⁸ O ²³ , 14 H ² O;	Ca Va ⁶ O ¹⁶ , 12 H ² O;
Ba ² Va ⁶ O ¹⁷ , 14 H ² O;	Sr ⁴ Va ¹⁴ O ³⁹ , 30 H ² O;	Ca ² Va ² O ⁷ , 2,5 H ² O (à 100°);
Ba ³ Va ¹⁰ O ²⁸ , 19 H ² O;		Ca ² Va ² O ⁷ , 2 H ² O;
Ba ⁴ Va ¹⁰ O ²⁹ , 24 H ² O;		Ca ³ Va ⁸ O ²³ , 15 H ² O;
		Ca ³ Va ¹⁶ O ⁴³ , 26 H ² O.

Les vanadates tribasiques, comme les phosphates et arsénates, se combinent avec les sels halogénés des métaux alcalino-terreux.

Ils s'obtiennent par fusion de l'acide vanadique avec l'oxyde ou mieux l'halogénure alcalino-terreux en présence du même halogénure alcalin.

Il a été isolé les combinaisons suivantes :



Pervanadates. — Il existe également un pervanadate des trois métaux alcalino-terreux $\text{M Va}^2 \text{O}^8$.

M étant Ba, Sr, Ca : il est obtenu par précipitation du chlorure par le vanadate d'ammoniaque en présence d'eau oxygénée et d'alcool.

COMBINAISONS AVEC LE BORE.

Borures Ba B⁶; Sr B⁶; Ca B⁶.

Préparation. — Ils ont été tous trois obtenus par H. Moissan

⁽¹⁾ MANASSE, *Ann. Chim. Lieb.*, t. CCXL, 1887, p. 23. — DITTE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. VIII, 1886, p. 511. — NORBLAD, *Dissert. Upsal.* — VON HAUER, *J. Prakt. Chem.*, t. LXIX, 1856, p. 401; t. LXXVI, 1859, p. 156; t. LXXX, 1860, p. 329.

⁽²⁾ DITTE, *Loc. cit.*

et P. Williams ⁽¹⁾ par réduction des borates alcalino-terreux par l'aluminium en présence du charbon, au four électrique; la masse qu'on en retire est épuisée à l'acide chlorhydrique, et traitée à l'acide fluorhydrique, puis finalement au toluène et à l'éther pour les débarrasser de matières résineuses étrangères.

Celui de calcium peut encore se former en réduisant directement la chaux par le bore à la température de l'arc.

Propriétés. — Ils se présentent sous la forme d'une poudre noire brillante et cristalline qui, examinée au microscope, est formée de petits cristaux cubiques transparents quand ils sont minces et de couleur variant du jaune clair au jaune brun; très durs; celui de strontium raye le quartz; celui de calcium et de baryum, le rubis; ils sont difficilement fusibles.

Leur densité est à + 15° de 4,36 pour celui de baryum; 3,28 pour celui de strontium, 2,33 pour celui de calcium.

Ils sont assez résistants à l'action des agents chimiques; ils sont inaltérables même au rouge par l'hydrogène, mais ils sont décomposés par les halogènes; la vapeur d'eau n'a aucune action, mais ils brûlent dans l'air vers le rouge vif; les acides en solution n'ont sur eux aucune action; cependant ils sont attaqués par les hydracides gazeux au rouge; ce sont des réducteurs qui agissent sur l'acide sulfurique, aussi les oxydants les transforment rapidement (H. Moissan et P. Williams).

Borates.

Les borates alcalino-terreux se préparent par voie sèche et par voie humide.

Par voie humide, ils proviennent de la saturation de l'acide borique par l'hydrate alcalino-terreux ou de la double décomposition entre un borate alcalin et un sel soluble alcalino-terreux; mais ce sont des composés généralement amorphes, dissociables par l'eau et qui n'ont pas de composition fixe.

Par voie sèche, en se plaçant dans des conditions déter-

(¹) H. MOISSAN et P. WILLIAMS, *Comptes rendus*, t. CXXV, 1897, p. 629.

minées, on obtient des produits de composition définie; les moyens les plus fréquemment employés consistent à fondre un borate amorphe mélangé de chlorure alcalino-terreux avec des chlorures alcalins en excès, ou encore de fondre un mélange d'acide borique et de chlorure alcalino-terreux avec des chlorures alcalins, ou encore un mélange d'acide borique et d'oxyde anhydre alcalino-terreux avec du fluorhydrate de fluorure de potassium; suivant les proportions employées dans ces diverses méthodes on obtient des borates de compositions différentes ou des composés plus complexes. Ont été isolés par ces procédés les borates suivants ⁽¹⁾ :

BaO, B ² O ³ crist.;	SrO, B ² O ³ , crist.;	CaO, B ² O ³ crist.;
BaO, B ² O ³ , 2H ² O crist.;	SrO, B ² O ³ , 2H ² O am.;	CaO, B ² O ³ , 2H ² O am.;
BaO, B ² O ³ , 4H ² O crist.;	SrO, B ² O ³ , 4H ² O crist.;	CaO, B ² O ³ , 7H ² O crist.;
BaO, B ² O ³ , 5H ² O am.;	SrO, B ² O ³ , 5H ² O crist.;	CaO, 2B ² O ³ crist.;
BaO, B ² O ³ , 10H ² O am.;	SrO, 2B ² O ³ , crist.;	CaO, 2B ² O ³ , 3H ² O;
BaO, 2B ² O ³ crist.;	SrO, 4B ² O ³ , 12H ² O crist.;	CaO, 2B ² O ³ , 4H ² O crist.;
BaO, 4B ² O ³ , 12H ² O crist.;	2SrO, B ² O ³ crist.;	CaO, 3B ² O ³ , 4H ² O crist.;
2BaO, 3B ² O ³ crist.;	2SrO, 3B ² O ³ crist.;	CaO, 4B ² O ³ , 12H ² O;
2BaO, 3B ² O ³ , 6H ² O am.;	3SrO, B ² O ³ crist.;	2CaO, 3B ² O ³ crist.;
3BaO, B ² O ³ am.;	3SrO, 2B ² O ³ crist.	3CaO, B ² O ³ crist.;
et nombr. autres amorphes;		3CaO, 2B ² O ³ crist.

COMBINAISONS DES BORATES ALCALINO-TERREUX
AVEC LES SELS HALOGÉNÉS DES MÊMES MÉTAUX.

Ces composés se forment par voie sèche :

1° En fondant de l'acide borique avec l'oxyde anhydre en présence de l'haloïde alcalino-terreux ⁽²⁾;

⁽¹⁾ DITTE, *Comptes rendus*, t. LXXVII, 1873, p. 783. — BENEDIKT, *Ber. chem. Gesell.*, t. VII, 1874, p. 703. — OUVREAU, *Comptes rendus*, t. CXXXII, 1901, p. 257. — ATTENBERG, *Bull. Soc. Chim.*, 2^e série, t. XXII, 1874, p. 351. — BERZÉLIUS, *Ann. Pogg.*, t. XXXIV, 1835, p. 561.

⁽²⁾ LE CHATELIER, *Comptes rendus*, t. XCIX, 1884, p. 276.

2° Par fusion de l'acide borique avec l'haloïde alcalino-terreux ⁽¹⁾;

3° Par fusion de l'acide borique avec l'haloïde alcalino-terreux en présence du fluorhydrate de fluorure de potassium ⁽²⁾;

Il a été isolé les composés suivants :

$3 \text{ BaO}, 5 \text{ B}^2\text{O}^3, \text{BaCl}^2$; $3 \text{ SrO}, 5 \text{ B}^2\text{O}^3, \text{SrCl}^2$; $3 \text{ CaO}, \text{B}^2\text{O}^3, \text{CaCl}^2$;

$3 \text{ BaO}, 5 \text{ B}^2\text{O}^3, \text{BaBr}^2$; $3 \text{ SrO}, 5 \text{ B}^2\text{O}^3, \text{SrBr}^2$; $3 \text{ CaO}, 5 \text{ B}^2\text{O}^3, \text{CaBr}^2$;

$3 \text{ CaO}, 3 \text{ B}^2\text{O}^3, \text{CaBr}^2$.

Les essais faits dans les mêmes conditions pour obtenir les iodoborates sont restés sans résultats (Ouvrard).

Perborates.

Les perborates se forment par double décomposition entre un chlorure alcalino-terreux et un perborate alcalin.

COMBINAISONS AVEC LE CARBONE.

Carbures BaC^2 ; SrC^2 ; CaC^2 .

Historique. — Ces carbures ont été obtenus pour la première fois par H. Moissan ⁽³⁾ pour celui de calcium et celui de strontium, par Maquenne ⁽⁴⁾ pour celui de baryum.

Circonstances de formation. — Elles sont nombreuses surtout pour le composé calcique qui a été le plus étudié.

Ce sont :

1° Action du magnésium sur le carbonate de baryum en présence du charbon (Maquenne);

⁽¹⁾ OUVRARD, *Comptes rendus*, t. CXLI, 1905, p. 1022; t. CXLII, 1906, p. 281.

⁽²⁾ ID. *Comptes rendus*, t. CXXXII, 1901, p. 257.

⁽³⁾ H. MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXV, 1892, p. 1031; t. CXVIII, 1894, p. 501.

⁽⁴⁾ MAQUENNE, *Comptes rendus*, t. CXIV, 1892, p. 361.

2° Action du carbone au rouge sur l'amalgame de baryum dans une atmosphère d'hydrogène (Maquenne) ⁽¹⁾;

3° Méthode synthétique (calcium et charbon), la réaction s'effectue à basse température (H. Moissan) ⁽²⁾;

4° En chauffant l'hydrure ou l'azoture de calcium dans une brasque de carbone (H. Moissan);

5° Par l'action de l'acétylène sec sur l'hydrure de calcium;

6° Par l'action de l'acétylène sec sur le calcium-ammonium (H. Moissan) ⁽³⁾;

7° Par réduction de la barytine par un excès de charbon au four électrique; après la formation du sulfure celui-ci se décompose et donne finalement du carbure (Mourlot) ⁽⁴⁾.

Préparation. — Leur véritable préparation consiste à réduire, au four électrique, les oxydes anhydres des métaux alcalino-terreux ou leur carbonate par le charbon; les quantités qui sont nécessaires sont indiquées par les réactions suivantes :



M = Ba, Sr ou Ca.

Même pour les préparations au laboratoire il est utile de prendre un certain nombre de précautions : le mélange doit être aussi intime que possible, ne doit pas contenir un excès de charbon en poudre; ne pas employer un trop grand excès d'oxyde, ni employer des oxydes trop impurs (voir *Préparation industrielle du carbure de calcium*).

Propriétés. — Les carbures industriels sont brun mordoré; le carbure de calcium chimiquement pur est blanc cristallisé transparent. Leur densité prise dans la benzine à + 18° sont :

⁽¹⁾ MAQUENNE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XXVIII, 1893, p. 259; 6^e série, t. XXIX, 1893, p. 216.

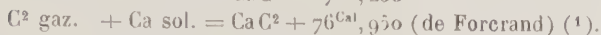
⁽²⁾ H. MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXXVII, 1898, p. 917.

⁽³⁾ Id., *Comptes rendus*, t. CXXVII, 1898, p. 911.

⁽⁴⁾ MOURLOT, *Comptes rendus*, t. CXXIII, 1896, p. 55. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. XVII, 1899, p. 517.

3,75 pour celui de baryum; 3,19 pour celui de strontium; 2,22 pour celui de calcium. Ils sont insolubles dans la benzine, le sulfure de carbone, le pétrole; ils sont dissociables sous l'action de la température de l'arc.

La chaleur de formation du carbure de calcium est :



Les propriétés que nous allons indiquer se rapportent surtout au carbure de calcium; d'une façon générale, quoique le carbure de baryum soit le plus fusible de ces trois composés, on peut dire que les réactions indiquées pour celui de calcium s'effectuent pour les deux autres, mais à une température qui s'accroît le plus souvent du calcium au baryum.

La température de formation du carbure de calcium a été admise par V. Rothmund (²) comme étant de +1620°. H. Moissan (³) n'a pu, à la température de fusion du platine, obtenir du carbure de calcium avec un mélange de chaux et de charbon placé dans un tube de quartz traversé par un courant d'hydrogène; à cette même température, dans les mêmes conditions, la strontiane et la baryte sont transformées en carbures (Morel-Kahn) (⁴).

L'hydrogène ne donne lieu à aucune réaction soit à froid, soit à chaud; mais les halogènes réagissent fortement; le fluor se combine avec incandescence dès la température ordinaire, il y a formation de fluorure de calcium et de fluorure de carbone, le chlore n'a d'action que vers 245°; il faut atteindre 330° et 350° pour que le brome et l'iode se combinent au carbure de calcium.

L'oxygène et le soufre produisent au rouge : le premier du carbonate, le second un mélange de sulfure de carbone et de

(¹) DE FORCRAND, *Comptes rendus*, t. CXX, 1895, p. 682. — *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XIII, 1895, p. 745.

(²) V. ROTHMUND, *Zeits. f. anorg. Chem.*, t. XXXI, 1902, p. 136.

(³) H. MOISSAN, 5^e Congrès de Chimie appliquée (Berlin, 1903).

(⁴) MOREL-KAHN, *Comptes rendus*, t. CXLIV, 1907, p. 913. — *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, t. I, 1907, p. 842.

soufre (nous avons vu que, à la température de l'arc, cette réaction était réversible dans le cas du baryum); l'azote ne transforme pas le carbure de calcium en azoture même à 1200°, mais la vapeur de phosphore et celle d'arsenic donne du phosphure et de l'arséniure; au four électrique, le carbure ne fixe que 20 pour 100 d'azote, bien que la teneur en azote du cyanamide de calcium soit plus élevée; cette action tient à la température; en ajoutant au carbure 20 pour 100 de chlorure, la transformation en cyanamide calcique est totale (Carlson) ⁽¹⁾; le silicium, le bore, même au rouge blanc, ne donnent rien avec le carbure de calcium, mais le carbone s'y dissout quand il est en fusion et s'en sépare par le refroidissement sous la forme de graphite (H. Moissan).

Le carbure de calcium est un réducteur; aussi l'anhydride chromique, le nitrate de potasse, le bioxyde de sodium, le bioxyde de plomb sont-ils décomposés avec incandescence (Bamberger).

Il réduit les oxydes avec formation de carbures métalliques (H. Moissan) ⁽²⁾. Cette propriété réductrice du carbure de calcium a été étudié ensuite par Warren ⁽³⁾, Tarugi ⁽⁴⁾, Geelmuyden ⁽⁵⁾, Neumann ⁽⁶⁾, Von Kügelgen ⁽⁷⁾, Sandmann ⁽⁸⁾, Venable et Clarke ⁽⁹⁾; avec l'alcool anhydre il donne de l'éthylate de calcium et de l'acétylène; mais la réaction la plus curieuse et la plus importante, et qui a donné à ce composé un essor aussi considérable entraînant presque immédiatement une préparation industrielle intense, est celle qu'il doit à l'eau; mis en contact avec celle-ci, dès la température ordinaire, il se décompose rapidement et donne lieu à un dégagement tumultueux d'acétylène qui est pur si le carbure a

⁽¹⁾ CARLSON, *Chem. Zeit.*, t. XXX, 1906, p. 1261.

⁽²⁾ H. MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXXV, 1897, p. 839.

⁽³⁾ WARREN, *Chem. N.*, t. LXXV, 1897, p. 2.

⁽⁴⁾ TARUGI, *Gaz. chim. ital.*, t. XXIX, 1899, p. 509.

⁽⁵⁾ GEELMUYDEN, *Comptes rendus*, t. CXXX, 1900, p. 1026.

⁽⁶⁾ NEUMANN, *Chem. Zeit.*, t. XXIV, 1900, p. 1013; t. XXVI, 1902, p. 1108.

⁽⁷⁾ VON KÜGELGEN, *Chem. Zeit.*, t. XXIV, 1900, p. 1060.

⁽⁸⁾ SANDMANN, *Zeits. f. anorg. Ch.*, t. XV, 1902, p. 543.

⁽⁹⁾ VENABLE et CLARKE, *J. Am. ch. Soc.*, t. XVII, 1895, p. 306.

été bien préparé; cette décomposition a du reste lieu chaque fois que le carbure se trouve en contact avec un liquide qui contient de l'eau; c'est ainsi que les acides ne décomposent facilement le carbure de calcium que lorsqu'ils sont étendus. Quand les hydracides sont gazeux et secs et quand les acides sont concentrés, les réactions sont toutes différentes; l'acide chlorhydrique gazeux ne réagit qu'au rouge, l'acide azotique fumant n'a qu'une action très lente.

Préparation industrielle. — Nous avons indiqué quelles étaient les circonstances de formation de ce composé, nous allons donner succinctement quelques indications sur sa préparation industrielle.

Les matières premières employées pour cette fabrication sont le charbon et la chaux vive. Les variétés de charbon dont on se sert sont assez nombreuses, elles varient suivant les pays et suivant les contrées; ce sont : l'anhracite, le coke de houille ou de pétrole, le charbon de bois; on choisit de préférence à prix égal celui qui renferme le moins de cendres : l'anhracite anglais qui n'en contient que 4 à 5 pour 100, le coke de pétrole en Amérique; dans certaines contrées, malgré son prix élevé, le charbon de bois; les impuretés du charbon sont, outre les cendres (silice et oxydes métalliques), du soufre, de l'azote, du phosphore.

Les chaux viennent de la cuisson des calcaires, dans des fours continus chauffés au gazogène pour éviter l'introduction d'impuretés étrangères; elles doivent titrer au minimum 95 pour 100 de CaO et moins de 3 pour 100 de magnésie.

Actuellement le four le plus employé est le four à cuve; il se compose d'une cuve de forme parallélépipédique construite en briques et recouverte d'une enveloppe de tôle, sur un côté et en bas de laquelle on a ménagé une ouverture qui sert de trou de coulée; une partie du fond est constituée par une certaine quantité de charbon qui communique électriquement avec un câble qui amène le courant.

La deuxième électrode est constituée par un bloc de charbon taillé, à sa partie supérieure, de façon à s'ajuster exactement

dans le support qui le met en communication électrique avec l'autre câble; un dispositif mécanique permet de faire monter ou descendre cette électrode au milieu de la cuve; une hotte à bon tirage, placée au-dessus de celle-ci, complète cette installation schématique. On peut employer indifféremment du courant continu ou du courant alternatif.

Les matières sont mélangées en morceaux de la grosseur d'une noix afin de permettre aux gaz, pendant l'opération, une circulation et un départ facile. On établit un court-circuit pour amorcer l'arc et l'on ajoute lentement le mélange; les produits entrent en réaction, le carbure se forme, fond et, petit à petit, emplît la cuve; l'oxyde de carbone qui résulte de la réaction vient brûler à la partie supérieure; la même opération continue tant que dure l'électrode supérieure; on fait, suivant l'importance des fours, une coulée toutes les heures ou toutes les 2 heures.

Après refroidissement, le carbure est cassé, puis criblé et embarillé dans des fûts en tôle.

Le carbure ainsi préparé se présente sous la forme d'une substance fondue à grande cristallisation; il est brun, à reflets mordorés; il renferme un certain nombre d'impuretés qui, sous l'action de l'eau, donnent des produits gazeux qui souillent l'acétylène; ces impuretés sont amenées par les constituants et peuvent se résumer en silice, alumine, fer, soufre, azote et phosphore; la silice se transforme en siliciure soit de carbone, de fer ou de calcium; l'alumine et le soufre donnent du sulfure d'aluminium indécomposable à cette température et qui fournit, sous l'action de l'eau, de l'hydrogène sulfuré; l'azote se retrouverait dans le carbure en azoture de calcium ou de magnésium; le phosphore, à l'état de phosphure de calcium décomposable par l'eau, pour donner de l'hydrogène phosphoré; toutes ces impuretés sont décomposables par l'eau; nous ne parlons pas de celles sur lesquelles l'eau n'a aucune action et qui n'ont que l'inconvénient d'abaisser en acétylène la teneur du carbure. Un grand nombre de procédés ont été indiqués pour l'épuration de l'acétylène, mais jusqu'à présent aucun n'a complètement résolu ce problème.

Métaux-carbonyles $\text{Ba}(\text{CO})^2$; $\text{Sr}(\text{CO})^2$.

Ces deux composés se forment quand on fait agir l'oxyde de carbone sur la solution ammoniacale des métaux-ammoniums correspondants, dans des conditions déterminées de température.

Ce sont des corps solides jaunes décomposables sous l'action de l'eau et quand on les chauffe dans le vide (Mentrel) ⁽¹⁾, (Rœderer) ⁽²⁾.

Carbonates BaCO_3 ; SrCO_3 ; CaCO_3 .

Les carbonates qu'on rencontre le plus fréquemment et qui sont le plus employés sont les carbonates neutres, bien qu'il existe quelques composés hydratés et basiques.

Ces combinaisons existent toutes formées dans la nature (voir *État naturel*) soit à l'état cristallisé, fondues, ou amorphes et plus ou moins pures.

La *whitérite* (carbonate de baryum naturel) est orthorhombique et isomorphe de la *strontianite* (carbonate de strontium naturel) et de l'*aragonite* (carbonate de calcium naturel); d'autre part, la *calcite* (deuxième carbonate de calcium naturel) est rhomboédrique; c'est la deuxième forme du carbonate de calcium naturel; la densité de l'*aragonite* est plus élevée et chauffée à température élevée, elle décrépite et se divise en petits cristaux de *calcite*.

Préparation. — 1° Ils prennent naissance par précipitation d'un sel soluble alcalino-terreux par un carbonate alcalin ou le carbonate d'ammoniaque;

2° Par action de l'acide carbonique sous pression sur les oxydes anhydres;

3° Par action du carbonate de magnésium sur les chlorures de baryum et strontium;

(¹) MENTREL, *Comptes rendus*, t. CXXXV, 1902, p. 740.

(²) RÖDERER, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XXXV, 1906, p. 725.

4° Par décomposition du sulfure de baryum par l'acide carbonique et l'eau.

On peut à volonté obtenir l'une des formes du carbonate calcique suivant les conditions de précipitation et de température.

Pour obtenir l'aragonite :

1° A + 100°, quelles que soient les autres conditions;

2° A + 30°, il faut employer des solutions étendues;

3° Si l'on fait agir les carbonates alcalins sur le sulfate de calcium à + 30°.

Pour obtenir de la calcite :

1° En chauffant en vase clos une solution de carbonate de chaux dans l'acide carbonique;

2° En chauffant vers 60° de l'aragonite obtenu par précipitation avec du carbonate d'ammoniaque;

3° En faisant réagir les carbonates alcalins sur le sulfate de calcium à base température.

Dans tous les autres cas intermédiaires on obtient les deux formes.

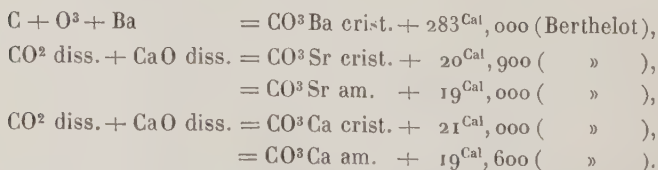
La chaleur de transformation de l'aragonite en calcite est de — 0^{Cal}, 300.

Propriétés. — Les densités de tous ces composés sont les suivantes :

La withérite 4,3 à 4,9; pour le carbonate de baryum précipité 4,22 à 4,37; la strontianite 3,4 à 3,7; pour le carbonate de strontium précipité 3,62; pour l'aragonite 2,95; pour la calcite 2,70; la klypéite (troisième forme) 2,58 à 2,60; le carbonate précipité 2,71.

Le carbonate de baryum est fusible à + 795°.

Leur chaleur de formation est :



Sous l'action de la chaleur, les carbonates alcalino-terreux

se décomposent; mais la décomposition s'arrête à chaque température pour une pression déterminée; leur décomposition est d'autant plus difficile qu'on va du calcium au baryum.

A 812° , la tension de l'acide carbonique émané du carbonate de calcium est de 763^{mm} ;

A 1100° , la tension de l'acide carbonique émané du carbonate de baryum est de 20^{mm} .

Quoiqu'à 812° la tension de dissociation du carbonate de calcium égale la pression atmosphérique, la température stationnaire de décomposition est de 925° ; ce phénomène est dû à la lenteur avec laquelle s'établit l'équilibre des tensions dans les phénomènes de dissociation (Le Chatelier). Le marbre serait entièrement décomposé à $+1000^{\circ}$ après 1 heure de chauffe; le carbonate de baryum le serait également complètement à 1600° ; la vapeur d'eau, dans tous les cas, faciliterait cette décomposition; il en est de même pour le charbon dont la présence est surtout utile pour le carbonate de baryum. Cette action favorable tient à ce qu'il donne, avec l'acide carbonique provenant de la dissociation, de l'oxyde de carbone; il s'ensuivrait une tension d'acide carbonique momentanément nulle; formation d'une nouvelle quantité d'acide carbonique qui, de nouveau réduite, amènerait de proche en proche la transformation totale de carbonate de baryum en oxyde après 1 heure de chauffe à une température de 1450° .

Ces carbonates sont peu solubles dans l'eau; ils sont plus solubles dans l'eau chargée d'acide carbonique et leur solubilité croît en même temps que la pression du gaz carbonique; ils sont également plus solubles dans les solutions de sels ammoniacaux que dans l'eau; et le carbonate de calcium est moins soluble dans les solutions salines que dans l'eau distillée; les solutions de sulfates de sodium, de magnésium, de zinc, de chlorure de calcium, augmentent la solubilité du carbonate de baryum.

Les carbonates de baryum et de calcium sont attaqués par le fluor avec incandescence; le soufre et l'eau les transforment en sulfates; la vapeur de phosphore réagit partiellement au rouge sur ces carbonates; les acides les décomposent avec dégagement d'acide carbonique et les vitesses d'attaque par un

même acide sont inversement proportionnelles au poids atomique du métal.

Reproduction artificielle. — On les reproduit de la façon suivante :

- 1° Par fusion du carbonate précipité avec un chlorure alcalin (dans le cas du calcium on a de la calcite);
- 2° Action en tube scellé du carbonate sur une solution de sel ammoniacal (on obtient de la calcite);
- 3° Action en tube scellé du chlorure sur l'urée;
- 4° En décomposant par la chaleur du bicarbonate de chaux en solution en présence ou non d'ammoniaque.

Carbonate hydraté $\text{CO}^3\text{Ca}, 5\text{H}^2\text{O}$.

Préparation. — 1° Par cristallisation lente d'une solution de sucrate de chaux abandonnée à l'action décomposante de l'acide carbonique de l'air;

2° Par précipitation à 0° de l'eau de chaux par un courant d'acide carbonique;

3° Ou par double décomposition à 0° entre le chlorure de calcium et un carbonate alcalin.

Propriétés. — Le carbonate hydraté est un sel blanc insoluble dans l'eau et déshydraté facilement, d'une densité de 1,783.

Bicarbonates.

Les bicarbonates alcalino-terreux sont formés par l'action de l'acide carbonique sur les carbonates en suspension dans l'eau.

Carbonates basiques.

On ne connaît que les carbonates bibasiques de calcium, ils correspondent aux formules



et ils se forment quand on chauffe au rouge naissant de la chaux vive en présence d'acide carbonique.

Cyanures $\text{Ba}(\text{CAz})^2, 2\text{H}^2\text{O}$; $\text{Sr}(\text{CAz})^2, 4\text{H}^2\text{O}$.

Les deux cyanures importants sont ceux de baryum et de strontium; celui de calcium est un corps instable qu'on ne peut pas obtenir à l'état de solide; au delà d'une certaine concentration, sa solution se décompose.

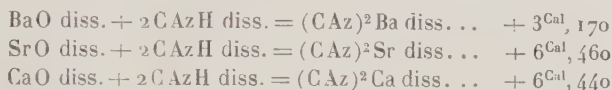
Ils peuvent se former dans un certain nombre de réactions :

- 1° En calcinant le ferrocyanure correspondant;
- 2° Par l'action du carbone ou de l'oxyde de carbone, au rouge, sur l'azoture correspondant;
- 3° Et celui de baryum par l'action de l'air ou du cyanure d'ammonium, au rouge, sur un mélange de baryte et de charbon ou mieux sur le carbure de baryum.

Préparation. — On les obtient en saturant l'acide cyanhydrique par les hydrates; ils cristallisent par évaporation dans le vide.

Propriétés. — Les cyanures sont des cristaux blancs déliquescents très altérables par le contact de l'air et par la chaleur.

Leur chaleur de formation est :



Celui de baryum peut être amené à l'état anhydre par sa dessiccation à 100° ; la vapeur d'eau, vers 300° , le transforme en ammoniaque et en carbonate de baryum.

Oxycyanure de calcium $3\text{CaO}, \text{Ca}(\text{CAz})^2, 15\text{H}^2\text{O}$.

La moitié de la quantité d'acide cyanhydrique nécessaire pour saturer une certaine quantité de chaux donne une partie insoluble qui constitue l'oxycyanure de calcium.

Sulfocyanures $(\text{CAzS})^2, 3\text{H}^2\text{O}$.

Ils cristallisent tous trois avec 3^{mol} d'eau, ils s'obtiennent en saturant l'acide sulfocyanique par les carbonates alcalino-terreux.

COMBINAISONS AVEC LE SILICIUM.

Siliciures BaSi^2 , SrSi^2 , CaSi^2 .

Le siliciure de strontium n'a pas été obtenu à l'état de pureté; le plus connu est le siliciure de calcium. Les deux autres se forment, en réduisant, par le charbon au four électrique, un mélange de silice et d'oxyde anhydre ⁽¹⁾.

Préparation. — On réduit la chaux par le silicium au four électrique; l'opération s'effectue dans un tube en charbon; on arrête l'action de la chaleur dès que ce produit est fondu; le culot brillant de siliciure de calcium, mélangé de silicium, est entouré de carbure et de silicate de calcium (H. Moissan et Dilthey) ⁽²⁾.

Industriellement, on emploie la même réaction qu'on peut faciliter en ajoutant du chlorure de calcium; les meilleures proportions seraient 5CaO pour 5Si , il se formerait $2\text{Si}^2\text{Ca}$ (Firme Th. Goldschmidt) ⁽³⁾.

Propriétés. — Les siliciures sont des masses friables, d'aspect métallique; celui de calcium est formé de cristaux grisâtres, très brillants, aussi durs que le quartz, d'une densité de 2,5; il est insoluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et dans l'ammoniaque liquide.

Il résiste à l'action de l'hydrogène au rouge; mais il est attaqué, à la même température, par les halogènes; l'oxygène, le soufre ont peu d'action; l'aluminium fondu le décompose; il se forme du siliciure d'aluminium. A l'air humide, ces composés se délitent, celui de baryum plus rapidement que les deux autres; il se dégage de l'hydrogène; les acides azotique et sulfurique attaquent difficilement le siliciure de calcium; dans l'acide fluorhydrique, même étendu, la réaction est vive;

⁽¹⁾ DE CHALMOT, *Am. Chem. J.*, t. XVIII, 1896, p. 319. — JACOBS, *British Ass.*, 1900, p. 699. — BRADLEY, *Chem. N.*, t. LXXXII, 1900, p. 149.

⁽²⁾ MOISSAN et DILTHEY, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. XXVI, 1902, p. 289.

⁽³⁾ *Revue des produits chimiques*, 15 oct. 1908, p. 309.

il se dégage du fluorure de silicium en même temps qu'il se produit du *silicon* ⁽¹⁾; l'acide chlorhydrique en solution le décompose et dégage de l'hydrogène; gazeux, il réagit avec incandescence; les liqueurs alcalines le dissolvent facilement avec formation d'hydrogène (H. Moissan et Dilthey).

Le siliciure de calcium serait susceptible de remplacer avantageusement l'aluminium pour éviter la formation des soufflures dans les lingots d'acier, il est meilleur marché et remplace avantageusement paraît-il l'aluminium (Comp. gén. él.-ch., Bozel) ⁽²⁾.

Silicates SiO^3M .

ANHYDRES. — Les silicates, surtout celui de calcium, entrent dans la formation d'un très grand nombre de silicates polybasiques; le silicate de calcium naturel correspond à la formule SiO^3Ca et porte le nom de *wollastonite*.

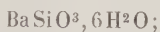
Préparation. — Par fusion, au rouge vif, de la silice et de l'oxyde anhydre en présence du chlorure alcalino-terreux. Le silicate de calcium se forme encore quand on fond au rouge vif de la silice précipitée avec du chlorure de calcium; la masse est ensuite reprise par l'acide acétique faible; ou encore par diffusion entre le silicate de potassium et l'acétate de chaux.

Propriétés. — Le silicate calcique est un composé solide inaltérable par l'eau.

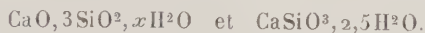
Sa chaleur de formation est :



HYDRATÉS. — Le sel hydraté de baryum a pour formule



ceux de calcium ont comme composition



⁽¹⁾ Le silicon déjà obtenu par Wœhler (*Ann. Lieb.*, t. CXXV, 1863, p. 255 et t. CXXVII, 1863, p. 257) est un corps jaune verdâtre qui contient du silicium, de l'hydrogène et de l'oxygène.

⁽²⁾ *Revue Prod. chim.*, 15 octobre 1908, p. 310.

Ils se forment, soit par l'action lente de l'eau de baryte ou de chaux sur la silice, soit par précipitation des chlorures de ces métaux par un silicate alcalin; ces composés sont importants, à cause du rôle qu'ils jouent dans le phénomène de prise des mortiers.

BASIQUES. — Ceux de calcium ont comme composition



ils s'obtiennent par fusion directe des éléments.

COMBINAISONS DES SILICATES ET DES SELS HALOGENÉS
ALCALINO-TERREUX.

On ne connaît bien que les combinaisons que donne le silicate de calcium avec le chlorure de calcium.

1° $\text{SiO}^3\text{Ca}, \text{CaCl}^2$. — Il se forme, par fusion, dans un courant d'air humide, d'un mélange de silice avec un excès de chlorure de calcium.

2° $2\text{CaO}, \text{SiO}^2, \text{CaCl}^2$. — Même méthode que pour le composé précédent en ajoutant au mélange de la chaux anhydre: 1 p. silice; 2 p. chaux; 4 p. chlorure; quand on remplace la silice par des fragments de quartz, les cristaux sont mesurables; sa densité est de 2,77 (Le Chatelier) ⁽¹⁾.

Fluosilicates MSiF^6 ; M = Ba; Sr; Ca.

Les fluosilicates de baryum et de calcium sont anhydres, celui de strontium contient $2\text{H}^2\text{O}$.

On les obtient en saturant l'acide fluosilicique par le carbonate ou l'oxyde, pour ceux de strontium et de calcium et par double décomposition entre un sel de baryum et l'acide fluosilicique pour celui de baryum.

(¹) LE CHATELIER, *Comptes rendus*, t. CXX, 1895, p. 125.

Propriétés. — Le composé barytique (cristaux microscopiques) a une densité à $+21^{\circ}$ de 4,28; celui de strontium, une densité de 3; leur solubilité est une de leurs propriétés caractéristiques; alors que celui de baryum n'est pas soluble dans l'eau (1 pour 3700 à $+17^{\circ}$ et 1 pour 1200 à 100°), ceux de strontium et de calcium y sont solubles (1 pour 31 à $+15^{\circ}$); ils sont dissociés par l'eau, mais pas par l'acide fluosilicique étendu; ils sont décomposables sous l'action de la chaleur.

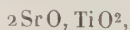
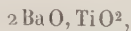
Borosilicate de calcium $2\text{CaO}, \text{B}^2\text{O}^3, 2\text{SiO}^2$.

Ce composé naturel est la *datholite*, qui a été reproduite artificiellement.

COMBINAISONS AVEC LE TITANE.

Titanates.

Les titanates répondent aux formules suivantes :



Le titanate de chaux neutre naturel est la *pérowskite*; l'autre combinaison est la *titanomorphite*.

Préparation. — Ils s'obtiennent tous trois par fusion d'un mélange, à parties moléculaires égales d'acide titanique et de carbonate alcalino-terreux, en présence d'un excès de chlorure du même métal (Bourgeois) (1).

La reproduction du composé calcique a été effectuée de la façon suivante :

1^o Par l'action de l'acide titanique sur la chaux en présence

(1) BOURGEOIS, *Bull. Soc. Chim.*, 2^e série, t. XLVI, 1886, p. 262.

du carbonate de potasse à température élevée (Ebelmen);

2° Par l'action de la chaux sur un silicotitanate alcalin (Ebelmen);

3° Par l'action d'un courant d'air chargé de vapeurs d'eau et d'acide chlorhydrique sur un mélange, porté à une haute température, de silice, d'acide titanique et de chlorure de calcium.

Propriétés. — Ils ont pour densité : celui de baryum 5,91; celui de strontium 5,1; celui de calcium : le composé naturel 4; l'artificiel 4,1; ils sont cristallisés en cubes ou en cubo-octaèdres; difficilement solubles dans l'acide chlorhydrique; facilement dans l'acide sulfurique concentré.

Nous ne signalons que pour mémoire :

Le pertitanate de baryum



Les fluoxytitanates de baryum



Silicotitanates.

Le composé naturel calcique est le *sphène* CaSiTiO^5 , qui a été reproduit par Hautefeuille, puis par Bourgeois.

COMBINAISONS AVEC LE ZIRCONIUM.

Zirconates MZrO^3 : $\text{M} = \text{Ba}; \text{Sr}; \text{Ca}$.

Tous trois sont anhydres et répondent à la formule ci-dessus; ils s'obtiennent par fusion à l'air de la zirconite et du chlorure alcalino-terreux (Hiortdahl) ⁽¹⁾, (Ouvrard) ⁽²⁾, (Renault) ⁽³⁾.

⁽¹⁾ HIORTDAHL, *Comptes rendus*, t. LXI, 1865, p. 175 et 213.

⁽²⁾ OUVRARD, *Comptes rendus*, t. CXIII, 1891, p. 80.

⁽³⁾ RENAULT, *Thèse Doctorat Université* (Pharmacie), n° 12, 1900, p. 23.

Silicozirconates.

Celui de calcium $\text{CaO}, \text{SiO}^2, \text{ZrO}^2$ a été obtenu, par Ouvrard, par union directe des trois combinaisons oxygénées.

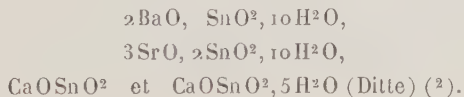
COMBINAISONS AVEC L'ÉTAIN.

ALLIAGES.

Dans ses essais tentés pour isoler les métaux alcalino-terreux, Caron ⁽¹⁾ a obtenu des alliages d'étain et de métal sans composition bien définie; il chauffait un mélange de carbonate de soude, de charbon, de chlorure alcalino-terreux en présence d'étain divisé; il obtenait ainsi des produits métalliques qui s'oxydaient au contact de l'air et possédait comme réaction qualitative la propriété de décomposer l'eau.

STANNATES.

Les stannates répondent aux formules suivantes :



Les composés hydratés se produisent quand on fait agir le stannate de potassium sur les chlorures correspondants.

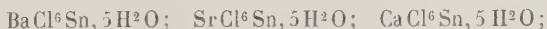
Le stannate calcique anhydre résulte de la fusion, au rouge blanc, d'un mélange de bioxyde d'étain, de chlorure de calcium et d'un peu de chaux.

A ces combinaisons se rattachent :

Les *fluostannates*



les *chlorostannates*



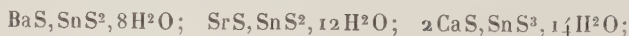
⁽¹⁾ CARON, *Comptes rendus*, t. XLVIII, 1859, p. 440.

⁽²⁾ DITTE, *Comptes rendus*, t. XCVI, 1883, p. 701.

les *bromostannates*



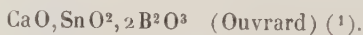
les *sulfostannates*



le *silicostannate*



le *böröstannate*



COMBINAISONS AVEC LE SODIUM.

ALLIAGES.

En faisant fondre, dans un creuset en fonte bien couvert, un mélange de chlorure de calcium en proportions telles qu'il y ait un excès de sodium et sans trop élever la température au-dessus du point de volatilisation du sodium, Caron ⁽²⁾ a obtenu un alliage de sodium et de calcium; dans les mêmes conditions, les chlorures de baryum et de strontium ne lui ont donné aucun résultat.

COMBINAISONS AVEC LE LITHIUM.

La réduction du chlorure de lithium par le calcium s'effectue quand on chauffe, vers 900°, ce mélange dans une nacelle de fer placée dans un tube de porcelaine dans lequel on fait le vide; des globules métalliques, retirés de la masse, contenaient 58,3 pour 100 de calcium et 34,6 pour 100 de lithium (Hackspill) ⁽³⁾.

(¹) OUVRARD, *Comptes rendus*, t. CXLIII, 1906, p. 315.

(²) CARON, *Comptes rendus*, t. XLVIII, 1859, p. 440.

(³) HACKSPILL, *Thèse Doctorat Université*, n° 38, 1907, p. 30; *Comptes rendus*, t. CXXI, 1906, p. 106.

COMBINAISONS AVEC LE MAGNÉSIUM.

Le magnésium et le calcium s'unissent et donnent un alliage cassant qui est décomposable par l'eau froide (H. Moissan) ⁽¹⁾.

COMBINAISONS AVEC LE ZINC.

ALLIAGES.

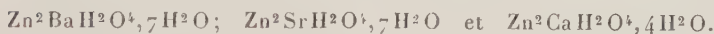
Calcium. — Caron ⁽²⁾ a obtenu des alliages, de composition chimique inconnue, en chauffant un mélange de chlorure de calcium, de zinc et de sodium; il s'en produit également quand on chauffe, au rouge, du carbure de calcium avec un sel de zinc (Tarugi) ⁽³⁾; l'union directe des deux métaux fournit également un alliage cassant (H. Moissan) ⁽⁴⁾.

Un alliage contenant 4,90 pour 100 de Ca est cristallisé en octaèdres (Von Rath) ⁽⁵⁾, (Norton et Twitschell) ⁽⁶⁾.

Strontium. — Un alliage de zinc et de strontium a été préparé par H. Gautier ⁽⁷⁾ en traitant un dérivé halogéné (chlorure ou iodure) zinco-strontique par un excès de sodium; l'excès de sodium est ensuite éliminé par l'alcool absolu.

ZINCATES.

Il a été isolé les combinaisons suivantes :



Le composé calcique seul s'obtient en ajoutant, à une solution ammoniacale saturée d'oxyde de zinc, un grand volume

(1) H. MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXXVII, 1898, p. 584. — *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XXI, 1899, p. 900.

(2) CARON, *Comptes rendus*, t. L, 1860, p. 547.

(3) TARUGI, *Gaz. chim. ital.*, t. XXIX, 1899, p. 509.

(4) H. MOISSAN, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XXI, 1899, p. 897.

(5) VON RATH, *Ann. Pogg.*, t. CXXXVI, 1869, p. 434.

(6) NORTON et TWITSCHELL, *Am. Chem. J.*, t. X, 1888, p. 70.

(7) H. GAUTIER, *Comptes rendus*, t. CXXXIII, 1901, p. 1005.

d'eau de chaux; ceux de strontium et de baryum ne se forment pas par ce procédé (G. Bertrand) ⁽¹⁾.

COMBINAISONS AVEC LE CADMIUM.

Les trois métaux alcalino-terreux donnent, avec le cadmium, des alliages.

Ils ont été obtenus par H. Gautier ⁽²⁾ en chauffant, au rouge, dans un creuset de fer, un mélange de cadmium, de sodium et d'iode alcalino-terreux.

Ces alliages peuvent être enrichis par une distillation dans le vide jusqu'à une teneur de 45 pour 100 de baryum et de 55 pour 100 de calcium; ceux de calcium et surtout de baryum sont plus cassants que celui de strontium. Les alliages riches sont décomposés par l'eau; les halogènes les attaquent facilement; ils brûlent dans l'oxygène; l'hydrogène et l'azote les transforment en hydrures et azotures alcalino-terreux.

COMBINAISONS AVEC L'ALUMINIUM.

ALLIAGES.

Il a été préparé des produits fondus d'aluminium contenant du calcium ou du baryum, mais sans répondre à une formule définie; celui de calcium a été obtenu par Wöhler ⁽³⁾ en réduisant le chlorure de calcium par le sodium en présence de l'aluminium; celui de baryum prend naissance par la réduction de la baryte par l'aluminium en présence du chlorure de baryum comme fondant; les culots obtenus accusent de 24 à 33 pour 100 de baryum (Beketoff) ⁽⁴⁾.

Plus récemment, Arndt ⁽⁵⁾ a étudié trois alliages d'aluminium et de calcium renfermant respectivement 25, 50 et 80 pour

⁽¹⁾ G. BERTRAND, *Comptes rendus*, t. CXV, 1792, p. 939 et 1028.

⁽²⁾ H. GAUTIER, *Comptes rendus*, t. CXXXIV, 1902, p. 1054; t. CXXXIII, 1901, p. 1005.

⁽³⁾ WÖHLER, *Ann. Ch. Lieb*, t. CXXXVIII, 1866, p. 253.

⁽⁴⁾ BEKETOFF, *Ann. Ch. Lieb*, t. CX, 1859, p. 375.

⁽⁵⁾ ARNDT, *Ber. chem. Gesell.*, t. XXXVIII, 1905, p. 1972.

100 de calcium et préparés, le premier par la maison Poulenc, les deux autres par Mathesius.

Alliage à 25 pour 100. — Il est mat, à éclat métallique, très friable, à une cassure à gros grains, est inaltérable à l'air; il renferme peu d'impuretés, 3 à 4 pour 100, composées de silicium et de cuivre; sa densité est de 2,12 à 2,18, son point de fusion est de 765°.

Alliage à 50 pour 100. — Celui-ci est d'un bel éclat métallique, friable, à cassure grenue, inaltérable à l'air; renferme, comme impuretés, 0,33 pour 100 de silicium; sa densité est de 2,26 à 2,38, son point de fusion est de 1050°.

Alliage à 80 pour 100. — Il possède un bel éclat métallique, blanc d'argent; altérable à l'air, devient jaune, puis rouge; contient 0,54 pour 100 de silicium comme impureté, a une densité de 1,74 à 1,81; son point de fusion est de 600°.

ALUMINATES.

On n'a étudié jusqu'à présent que les aluminates de baryum et de calcium; les plus intéressants à cause de leurs applications sont ceux de calcium; quelques-uns jouent un rôle important dans le phénomène de la prise des ciments.

Ces composés ont été obtenus, soit par voie humide, soit par voie sèche et les auteurs qui s'en sont occupés sont nombreux, ainsi que la quantité de combinaisons qu'ils ont isolées.

Par voie humide. — On opère par double décomposition, entre un aluminate alcalin et la chaux (Tissier) ⁽¹⁾, ou le chlorure (Pelouze) ⁽²⁾, ou bien par dissolution de l'aluminium dans l'eau de chaux ou l'eau de baryte (Allen et Rogers) ⁽³⁾, ou encore par dissolution de l'alumine dans l'eau de baryte (Berckmann) ⁽⁴⁾.

(1) TISSIER, *Comptes rendus*, t. XLVIII, 1859, p. 627.

(2) PELOUZE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XXXIII, 1851, p. 13.

(3) ALLEN et ROGERS, *Am. chem. J.*, t. XXIV, 1900, p. 304.

(4) BERCKMANN, *J. f. Prakt. Chem.*, 2^e série, t. XXVI, 1880, p. 381.

Par voie sèche. — Les réactions s'effectuent à haute température en employant des mélanges différents, suivant les combinaisons qu'on désire obtenir; ces mélanges se composent d'alumine et d'oxyde anhydre ou de carbonate (Ebelmen) ⁽¹⁾, (Deville) ⁽²⁾, (Löwig) ⁽³⁾, (Frémy) ⁽⁴⁾, en présence ou non d'anhydride borique ou d'alumine et de chlorure (Gorgeu) ⁽⁵⁾, (Gaduïn) ⁽⁶⁾; la température nécessaire est donnée, soit par des fours à porcelaine, soit par le four électrique (Dufau) ⁽⁷⁾.

COMBINAISONS AVEC LE COBALT.

COBALTITES.

Les cobaltites de baryum seuls ont été isolés. Ils se forment en ajoutant petit à petit, à un mélange de baryte hydratée et de chlorure de baryum fondus, du sesquioxyde de cobalt. Rousseau ⁽⁸⁾ a obtenu deux combinaisons: l'une, que nous appellerons le *cobaltite normal* CoO^2, BaO , se forme de 1000° à 1100° ; l'autre prend naissance vers 800° , il a pour formule $2\text{CoO}^2, \text{BaO}$; ces composés, ainsi que ceux de strontium et de calcium, ne sont pas stables au four électrique (Dufau) ⁽⁹⁾.

COMBINAISONS AVEC LE NICKEL.

NICKELITES.

Le composé précédent mettait expérimentalement en évidence l'existence du composé CoO^2 , qui jouait le rôle d'anhydride cobalteux; par la préparation du nickelite correspon-

⁽¹⁾ EBELMEN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XXXIII, 1851, p. 34.

⁽²⁾ DEVILLE, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XXIII, 1859, p. 61.

⁽³⁾ LÖWIG, *Chem. Centr. Bl.*, t. IX, 1878, p. 288.

⁽⁴⁾ FREMY, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4^e série, t. VII, 1866, p. 69.

⁽⁵⁾ GORGEU, *Bull. Soc. Chim.*, 2^e série, t. XLVIII, 1887, p. 51.

⁽⁶⁾ GADUIN, *Comptes rendus*, t. LIV, 1862, p. 687.

⁽⁷⁾ DUFAU, *Comptes rendus*, t. CXXXI, 1900, p. 541.

⁽⁸⁾ ROUSSEAU, *Comptes rendus*, t. CIX, 1889, p. 64.

⁽⁹⁾ DUFAU, *Thèse Doctorat Université (Pharmacie)*, 1897, p. 25.

dant $2\text{NiO}^2, \text{BaO}$, Dufau ⁽¹⁾ confirme d'une façon élégante les hypothèses émises par ses prédécesseurs sur l'existence d'un bioxyde de nickel.

Le nickelite se forme par l'action de l'arc sur un mélange intime de sesquioxyde de nickel, de baryte, ou de carbonate. La densité est de 4,8 à $+20^\circ$; c'est un composé peu stable, détruit par l'eau chaude; celui de calcium n'a pu être isolé (Dufau).

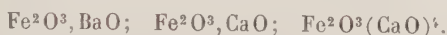
COMBINAISONS AVEC LE FER.

ALLIAGES.

Des alliages de baryum et de fer ont été obtenus en réduisant, au rouge blanc, de la baryte par du fer en présence du charbon (Lampadius) ⁽²⁾, (Clarke) ⁽³⁾. Ces produits sont facilement oxydables.

FERRITES.

On ne connaît que ceux de baryum et de calcium. Ce sont



$\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{BaO}$. — Il s'obtient en chauffant à 1100° le ferrate (voir plus loin), bien exempt de carbonate, avec un mélange de baryte et de chlorure de baryum (G. Rousseau et Bernheim) ⁽⁴⁾.

$\text{Fe}^2\text{O}^3, (\text{CaO})^4$. — Ce composé a été préparé par Pelouze ⁽⁵⁾ en ajoutant de la potasse à un mélange de chlorure ferrique et chlorure de calcium dans le rapport de 1^{mol} pour 4^{mol} ; c'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, décomposable par les acides même les plus faibles.

Il se forme aussi par voie sèche, en chauffant au rouge blanc un mélange d'oxyde de fer et de chaux (Percy) ⁽⁶⁾.

⁽¹⁾ DUF AU, *Comptes rendus*, t. CXXIII, 1896, p. 495. — *Thèse* 1897, p. 29.

⁽²⁾ LAMPADIUS, *Ann. Chem. Ph. Schweig*, t. XV, 1815, p. 146.

⁽³⁾ CLARKE, *Ann. Ph. Gilbert*, t. LXII, 1819, p. 374.

⁽⁴⁾ ROUSSEAU et BERNHEIM, *Comptes rendus*, t. CVI, 1888, p. 1726.

⁽⁵⁾ PELOUZE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XXXIII, 1851, p. 5.

⁽⁶⁾ PERCY, *Ph. Mag.*, 4^e série, t. XLV, 1873, p. 455.

$\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{CaO}$. — Le fer est attaqué par la chaux fondue avec production d'un oxyde double (H. Moissan) ⁽¹⁾.

Dufau ⁽²⁾ n'a pu isoler les ferrites alcalino-terreux.

FERRATES.

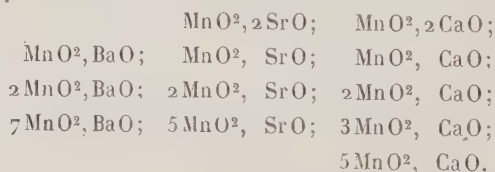
Ils répondent aux formules FeO^4Sr et $\text{FeO}^4\text{Ba}, \text{H}^2\text{O}$; ils s'obtiennent par double décomposition entre un ferrate alcalin et une solution d'un sel alcalino-terreux, convenablement choisi et d'une concentration déterminée; celui de calcium est soluble; les deux autres sont des poudres rouge foncé; celui de strontium est légèrement décomposable par l'eau; ils sont solubles dans les acides; celui de baryum est le plus stable.

COMBINAISONS AVEC LE MANGANÈSE.

MANGANITES.

Les manganites alcalino-terreux, qui ont été isolés, sont assez nombreux.

Ce sont :

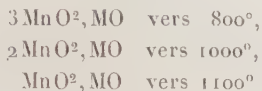


Ces composés peuvent être obtenus par voie humide ou par voie sèche; dans le premier cas, on traite généralement un sel de manganèse par un excès de chlorure décolorant correspondant; ces corps peu stables, qui sont des précipités brunâtres, ont une grande importance au point de vue industriel; Rousseau, qui a employé la voie sèche pour leur préparation (action d'un mélange d'oxyde alcalino-terreux anhydre et de chlorure correspondant sur le chlorure de manganèse desséché), a montré par cela même les modifications que le bioxyde de manganèse

⁽¹⁾ H. MOISSAN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. XXVI, 1903, p. 287.

⁽²⁾ DUFAY, *Thèse Doctorat Université (Pharmacie)*, 1897, p. 16.

subit, sous l'action de la chaleur, quand il entre en combinaison avec les bases; on savait déjà qu'à une température un peu supérieure au rouge, il se formait les manganites de la forme $5\text{MnO}^2, \text{MO}$ (Risler) ⁽¹⁾, mais sous l'élévation croissante de la température, on obtient des composés de formule



et au rouge blanc



MANGANATES.

Les manganates alcalino-terreux auxquels on assigne la formule MnO^4M ne semblent pas lui correspondre; celui de baryum, qui est le plus employé, possède une composition qui dépend de son mode de préparation; d'après Auger et Billy ⁽³⁾, ce serait des mangani-manganates de formule



On prépare celui de baryum en chauffant un mélange de baryte anhydre, d'azotate de baryum, de protoxyde de manganèse (Rosensthiel), ou bien un mélange de bioxyde de baryum et de carbonate de manganèse ou d'oxyde de manganèse (Donath), ou encore en traitant le permanganate de baryum par l'eau oxygénée, ou bien en ajoutant une petite quantité de baryte au précipité qu'on obtient en traitant le permanganate alcalin par du chlorure de baryum à l'ébullition.

PERMANGANATES.

$(\text{MnO}^4)^2\text{M}, n\text{H}^2\text{O}$; le composé barytique est anhydre, le composé strontique a $4\text{H}^2\text{O}$; le calcique a $5\text{H}^2\text{O}$; on peut les obtenir par double décomposition entre le permanganate de

(1) RISLER, *Bull. Soc. Chim.*, 2^e série, t. XXX, 1878, p. 110.

(2) ROUSSEAU, *Comptes rendus*, t. CI, 1885, p. 168; t. CII, 1886, p. 425; t. CXVI, 1893, p. 1061.

(3) AUGER et BILLY, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 500.

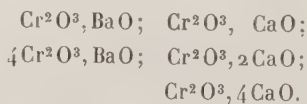
soude et les chlorures correspondants; le meilleur procédé, surtout pour celui de baryum, consisterait à saturer une solution de permanganate de potasse par l'acide fluosilicique, à saturer la liqueur permanganique par un lait de baryte et à faire cristalliser (Rousseau et Bruneau) ⁽¹⁾.

COMBINAISONS AVEC LE CHROME.

CHROMITES.

Il n'a pas été isolé de chromite de strontium; il n'est pas stable à haute température; il paraît plus facilement oxydable que le chromite de calcium (Dufau).

On connaît :



$\text{Cr}^2\text{O}^3\text{MO}$. — Ceux de baryum et de calcium ont été formés par la calcination d'un mélange de bichromate de potasse et de chlorure correspondant (Gerber) ⁽²⁾; celui de calcium a été obtenu au four électrique par la combinaison des deux oxydes dans des conditions déterminées (Dufau) ⁽³⁾; ce sont des cristaux transparents d'une belle couleur verte, d'une densité de 4,8.

$\text{Cr}^2\text{O}^3, 2\text{CaO}$. — Ce chromite prend naissance par la précipitation de l'alun de chrome mélangé de chlorure de calcium, par la potasse; c'est un précipité gélatineux vert (Pelouze) ⁽⁴⁾.

$\text{Cr}^2\text{O}^3, 4\text{CaO}$. — Il a été obtenu par Moissan ⁽⁵⁾ dans l'affinage de la fonte de chrome dans un four électrique en chaux; il fut préparé par Dufau, au four électrique, avec un arc de 1000 ampères sous 50 volts, par combinaison directe des deux

⁽¹⁾ ROUSSEAU et BRUNEAU, *Comptes rendus*, t. XCVIII, 1884, p. 229.

⁽²⁾ GERBER, *Bull. Soc. Chim.*, 2^e série, t. XXVII, 1877, p. 435.

⁽³⁾ DUFU, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. XII, 1897, p. 257.

⁽⁴⁾ PELOUZE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XXXIII, 1851, p. 9.

⁽⁵⁾ H. MOISSAN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. IV, 1895, p. 142.

oxydes; ce sont des cristaux lamellaires, décomposables par l'eau.

$4\text{Cr}^2\text{O}^5, \text{BaO}$. — Ce polychromite a été isolé par Dufau par union directe des deux oxydes, au four électrique alimenté par un arc de 300 ampères et 50 volts. Ce sont de petits cristaux noirs, brillants, qui, au microscope, sont bruns par transparence; ils sont un peu plus durs que le quartz et d'une densité à $+15^\circ$ de 5,4.

Chromates $\text{CrO}^4\text{M}, n\text{H}^2\text{O}$.

Les combinaisons barytiques et strontiques sont anhydres; la combinaison calcique cristallise avec $2\text{H}^2\text{O}$.

Ils s'obtiennent par double décomposition en faisant agir une solution de chromate alcalin sur une solution de chlorure alcalino-terreux ou en saturant une solution d'acide chromique par un carbonate alcalino-terreux.

Le chromate de baryum est une poudre jaune pâle, peu soluble dans l'eau (1 partie pour 23000 à 100°), insoluble dans l'acide acétique, mais soluble dans les acides chlorhydrique, azotique ou même chromique; celui de strontium, quoique plus soluble dans l'eau que celui de baryum, l'est encore peu (1 partie pour 840); celui de calcium, qui est en cristaux d'un jaune rougeâtre, est le plus soluble des trois (1 partie dans 240 à $+14^\circ$).

Il existe également des chromates basiques et des bichromates qui se forment quand on traite les chromates neutres par l'acide chromique.

COMBINAISONS AVEC LE MOLYBDÈNE.

MOLYBDATES.

Les molybdates des métaux alcalino-terreux sont très nombreux, on pourrait les subdiviser en deux classes :

- 1° Les molybdates neutres;
- 2° Les molybdates acides.

1° *Neutres*. — Les composés neutres ont pour formule MoO^4M . Celui de baryum se forme quand on précipite une

solution de chlorure de baryum par le molybdate d'ammoniaque en présence d'une petite quantité d'ammoniaque; les deux autres se précipitent à l'ébullition d'un mélange de solutions de molybdate alcalin et de chlorure alcalino-terreux; tous trois ont été obtenus cristallisés en faisant fondre un mélange de molybdate de soude et de sel marin avec le chlorure alcalino-terreux correspondant.

2° *Acides*. — Ils se forment généralement quand on traite les molybdates neutres par les acides (acétique, chlorhydrique, nitrique) en quantité déterminée.

COMBINAISONS AVEC LE TUNGSTÈNE.

TUNGSTATES.

On peut les subdiviser en :

1° Tungstates neutres;

2° Tungstates acides.

1° *Neutres*. — Ils répondent à la formule TuO^4M . Ils s'obtiennent par voie humide et par voie sèche.

Par voie humide, il suffit de précipiter une solution de tungstate neutre de sodium par une solution d'un chlorure alcalino-terreux.

Par voie sèche, on fond un mélange de tungstate de sodium et de chlorure alcalino-terreux anhydre en présence ou non de chlorure de sodium, ou en traitant à fusion un tungstate neutre précipité par du chlorure de sodium.

2° *Acides*. — Les tungstates acides correspondent le plus souvent aux para- et métatungstates; d'une manière générale, ils s'obtiennent donc en précipitant un sel soluble alcalino-terreux par un paratungstate ou un métatungstate alcalin.

COMBINAISONS AVEC L'URANIUM.

URANATES.

Quoique les uranates connus soient moins nombreux que les tungstates et surtout les molybdates correspondants on peut les diviser en :

1° Uranates neutres;

2° Uranates acides.

1° *Neutres*. — Ils ont pour formule UO^2M ; on ne connaît que ceux de baryum et de calcium. Dittes les a préparés en maintenant à fusion un mélange d'oxyde d'uranium U^3O^8 et de chlorures alcalino-terreux.

2° *Acides*. — Ce sont les diuranates $\text{U}^2\text{O}^7\text{M}$, qui se forment quand on fait déflagrer l'oxyde U^3O^8 avec le chlorate alcalino-terreux correspondant.

COMBINAISONS AVEC LE PLOMB.

ALLIAGE Pb^3Ca^2 .

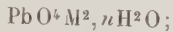
Bunsen ⁽¹⁾ et Caron ⁽²⁾ ont préparé par des méthodes différentes des produits fondus contenant de ces deux métaux; Hackspill ⁽³⁾ a obtenu un alliage défini de formule Pb^3Ca^2 en réduisant dans un creuset de fer soigneusement fermé et brasqué à la magnésie le chlorure de plomb par le calcium métallique. Sa densité à $+19^\circ$ est de 7,6.

PLOMBITES.

On considère quelquefois comme plombites alcalino-terreux les produits qui prennent naissance par ébullition du protoxyde de plomb dans de l'eau de chaux ou de l'eau de baryte.

PLOMBATES.

Les orthoplombates ont pour formule



ils s'obtiennent anhydres en chauffant au rouge, au contact de l'air, un mélange d'oxyde de plomb et de carbonate ou un mélange des deux carbonates.

(1) BUNSEN, *Ann. Pogg.*, t. XCXI, 1854, p. 619.

(2) CARON, *Comptes rendus*, t. XLVIII, 1859, p. 440.

(3) HACKSPILL, *Thèse Doctorat Université* (Faculté des Sciences), 1907, p. 21.

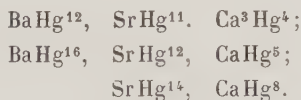
L'orthoplombate peut, sous certaines actions, se transformer en métaplombate.

COMBINAISONS AVEC LE CUIVRE.

L'union directe de ces deux métaux donnent un bronze (Setlik) ⁽¹⁾; Hackspill ⁽²⁾ a préparé un alliage contenant 18 pour 100 de calcium, en réduisant le chlorure cuivreux anhydre par le calcium métallique.

COMBINAISONS AVEC LE MERCURE.

Les amalgames alcalino-terreux sont nombreux. Ceux qui ont été isolés sont :



Je ne signale que pour mémoire les amalgames des métaux alcalino-terreux obtenus par Trommsdorff, par Davy, par Berzélius et Pontin, par Böttger, par Bunsen. La facilité de préparation de ces amalgames et leur stabilité augmentent avec le poids atomique du métal (Kerp et Böttger). L'électrolyse, en présence du mercure, d'une solution de chlorure alcalino-terreux donne pour celui de baryum un amalgame à 3 pour 100 d'une facile conservation; avec le chlorure de strontium l'amalgame n'est qu'à 0,5 pour 100 et est plus altérable que celui de baryum; avec le chlorure de calcium, il ne se forme qu'un amalgame très peu riche (Maquenne) ⁽³⁾. Ces amalgames de baryum et de strontium distillés dans le vide donnent des produits de plus en plus riches, quelquefois

⁽¹⁾ SETLIK, *Chem. Zeit.*, 1905, p. 218.

⁽²⁾ HACKSPILL, *Thèse Doctorat Université* (Faculté des Sciences), 1907, p. 19. — *Comptes rendus*, t. CXLII, 1906, p. 89.

⁽³⁾ MAQUENNE, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. VII, 1892, p. 373.

d'une composition définie; celui de baryum mène à la préparation du métal (Guntz).

Pour le baryum les amalgames qui existent entre 0° et 100° répondent aux formules suivantes : BaHg^{13} qui est en équilibre avec l'amalgame liquide jusqu'à $+30^{\circ}$; l'amalgame stable de $+30^{\circ}$ à $+100^{\circ}$ est BaHg^{12} ; quant à BaHg^{16} , il ne serait stable qu'au-dessous de 0° (Kerp et Böttger) ⁽¹⁾.

BaHg^{12} . — Cet amalgame a été d'abord obtenu par Kerp ⁽²⁾ par électrolyse, puis par Guntz et Ferée ⁽³⁾ en comprimant l'amalgame BaHg^{16} sous une pression de 200kg par 5cm^2 .

BaHg^{16} . — Guntz et Ferée le produisent par expression de l'amalgame ordinaire dans une peau de chamois.

SrHg^{11} . — Cette combinaison a été isolée par Guntz et Ferée ⁽⁴⁾ en soumettant l'amalgame SrHg^{14} à une pression de 200kg par centimètre carré; il cristallise dans le système cubique.

SrHg^{12} . — Il serait, d'après Kerp et Böttger ⁽¹⁾, le seul amalgame du strontium qui existerait.

SrHg^{14} . — L'amalgame obtenu par électrolyse d'une solution concentrée de chlorure, comprimé à la main dans une peau de chamois, met en liberté cette combinaison (Guntz et Ferée).

Ca^3Hg^4 . — On prépare cet amalgame par électrolyse, dans des conditions déterminées comme concentration de la solution et constantes du courant, d'une solution de chlorure de calcium; l'excès de mercure est ensuite enlevé par la distillation dans le vide sous une pression de 12mm (Ferée) ⁽⁵⁾.

(1) KERP et BÖTTGER, *Zeits. f. anorg. Chem.*, t. XXV, 1900, p. 41.

(2) KERP, *Zeits. f. anorg. Chem.*, t. XVII, 1898, p. 284.

(3) GUNTZ et FERÉE, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XV, 1896, p. 834.

(4) ID., *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XVII, 1897, p. 390.

(5) FERÉE, *Comptes rendus*, t. CXXVII, 1898, p. 618.

CaHg^5 . — Il s'obtient par union directe en chauffant de 200° à 220° pendant 3 heures du calcium avec 20 à 22 pour 100 de mercure (Schürger) ⁽¹⁾.

CaHg^8 . — Quant à celui-ci, il se forme par union directe dans la proportion de 2 de calcium pour 100 de mercure; à l'aide d'un ingénieux artifice, les prismes qui constituent cet amalgame sont facilement isolés. Il est stable à l'air sec, il ne fond pas dans le vide; c'est un réducteur énergique (Moissan et Chavanne) ⁽²⁾.

COMBINAISONS AVEC L'ARGENT.

ALLIAGE.

A l'abri du contact de l'air, le chlorure d'argent est réduit par le calcium; pour un même poids de chlorure la quantité de calcium qui se trouve dans l'alliage dépend de la quantité réagissante.

Les alliages jusqu'à 16 pour 100 de calcium sont fondus; au-dessus de cette teneur ce ne sont plus que des masses spongieuses contenant en outre de la chaux, de l'azoture de calcium, une petite quantité de magnésium et de silice (Hackspill) ⁽³⁾.

ANALYSE.

EXAMEN QUALIFICATIF.

L'analyse qualitative ou quantitative et la recherche toxicologique sont intimement liées, aussi avons-nous tenu à les étudier dans des Chapitres voisins.

Qualitativement, les métaux alcalino-terreux se différencient des autres parce qu'ils ne sont pas précipitables par l'hydrogène sulfuré en solution acidulée par l'acide chlorhydrique; ni par l'ammoniaque et le chlorure d'ammonium en solution suffisamment étendue; ni par le sulfhydrate d'ammo-

⁽¹⁾ SCHÜRGER, *Zeits. f. anorg. Chem.*, t. XXV, 1900, p. 425.

⁽²⁾ MOISSAN et CHAVANNE, *Comptes rendus*, t. CXL, 1905, p. 122.

⁽³⁾ HACKSPILL, *Thèse Doctorat Université (Sciences)*, 1907, p. 13. — *Comptes rendus*, t. CXLII, 1906, p. 89.

niaque en solution ammoniacale; tous trois, au contraire, ils précipitent dans des solutions neutres ou légèrement, alcalines par le carbonate d'ammonium; mais ils possèdent un certain nombre de caractères différenciels basés le plus souvent sur les variations des coefficients de solubilité, de combinaisons semblables.

Avec l'acide sulfurique ou les sulfates solubles.

Baryum.	Strontium.	Calcium.
Précipité insoluble dans l'eau; les acides acétique, chlorhydrique, nitrique.	Précipité faiblement soluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique.	Précipité dans les liqueurs assez concentrées; un peu soluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique ⁽¹⁾ .

Avec l'oxalate d'ammoniaque.

Précipité blanc dans les liqueurs assez concentrées; ce précipité d'oxalate de baryum est soluble dans les acides acétique et chlorhydrique.	Précipité blanc soluble dans l'acide chlorhydrique, peu soluble dans l'acide acétique.	Précipité blanc d'oxalate de calcium soluble dans l'acide chlorhydrique; insoluble dans l'acide acétique.
--	--	---

Avec le chromate neutre de potassium.

Précipité jaune de chromate de baryum insoluble dans l'eau et l'acide acétique, soluble dans l'acide chlorhydrique.	Précipité jaune ⁽²⁾ de chromate de strontium dans les solutions concentrées, partiellement soluble dans l'eau; soluble dans l'acide chlorhydrique.	Pas de précipité de chromate (le chromate de calcium est soluble dans l'eau). Voir page 127.
---	---	--

(¹) Il s'ensuit qu'une solution de sulfate de chaux, ajoutée à une dissolution d'un sel de baryum ou de strontium, donne lieu à un précipité de sulfate correspondant.

(²) La solution de chromate de strontium, ajoutée à une solution d'un sel de baryum, y produit donc un précipité de chromate de baryum plus insoluble que lui.

Avec le bichromate de potassium.

Baryum.	Strontium.	Calcium.
Précipité jaune insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique.	Pas de précipité en solution neutre.	Pas de précipité.

Avec l'acide fluosilicique.

Précipité blanc ⁽¹⁾ insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'acide chlorhydrique.	Pas de précipité.	Pas de précipité.
--	-------------------	-------------------

Coloration de la flamme.

Vert livide.	Rouge cramoisi.	Rouge orangé ⁽²⁾ .
--------------	-----------------	-------------------------------

Il est bon également de rappeler les solubilités des azotates anhydres et des chlorures anhydres de ces métaux, dans l'alcool absolu et dans le mélange alcool absolu-éther; le chlorure de baryum anhydre est insoluble dans l'alcool absolu; les autres y sont solubles; les nitrates de baryum et de strontium sont insolubles dans le mélange alcool absolu-éther; le nitrate de calcium anhydre est soluble.

Examen d'un mélange. — Les méthodes employées pour séparer même qualitativement le baryum, le strontium, le calcium sont nombreuses; nombreux également sont les avis des différents savants qui se sont occupés de cette question, ce qui tend à prouver que, pour cette question, une des plus délicates de la recherche des métaux dans une dissolution saline, tous les procédés indiqués ont sensiblement la même valeur et qu'il est bien difficile d'en choisir un à l'exclusion des autres.

Toutes les méthodes sont basées sur les caractères différentiels des sels de ces métaux que nous avons essayé de résumer plus haut; il est à remarquer qu'aucune de leur solution ne possède un réactif que ne possèdent pas les autres; ils ont tous trois la même réaction, ils forment la même combinaison; elle

⁽¹⁾ Les liqueurs très étendues ne précipitent pas.

⁽²⁾ Les spectres sont plus caractéristiques,

s'effectue, mais elle est plus ou moins soluble dans un liquide quelconque acide, neutre ou alcalin; il s'ensuit, quand ils sont mélangés, des entraînements qui ont une importance capitale quand l'une des substances se trouve en petite quantité par rapport à l'une des deux autres.

Les caractères différenciels les plus absolus sont fondés sur la solubilité plus ou moins grande de leurs nitrates et de leurs chlorures dans l'alcool absolu, caractères que nous venons d'indiquer; aussi est-ce à ces deux propriétés qu'on s'est adressé pour baser une méthode de séparation; elle est due à Rose; elle a été modifiée par Stromayer, c'est actuellement la méthode dite *classique* : le mode opératoire est quelquefois différent.

Les carbonates obtenus dans la méthode générale de recherche sont dissous dans l'acide chlorhydrique; la solution de chlorure évaporée à sec (sans calcination) est reprise par l'alcool absolu, le chlorure de baryum insoluble constitue le résidu; dans la solution on reprécipite les deux autres métaux par le carbonate d'ammoniaque et les carbonates sont transformés en azotates; la solution est évaporée et le résidu séché à 130°, repris par le mélange alcool et éther absolu, laisse une partie insoluble qui est le nitrate de strontium, le nitrate calcique est dans la liqueur. Sans parler des entraînements que j'ai déjà indiqués d'une façon générale, on fait à bon droit à cette méthode le reproche d'être un peu longue.

Pour éviter ce défaut, on a proposé d'enlever le baryum, dans la solution chlorhydrique des carbonates, par l'acide fluosilicique, puis de former les azotates de strontium et de calcium en passant par les carbonates et de les séparer par l'alcool absolu; ou bien, après élimination du baryum par l'acide fluosilicique, de constater sur une partie de la liqueur la présence du strontium par le sulfate de calcium et enfin sur une autre partie le calcium, après élimination du strontium par de l'acide sulfurique au cinquième, par l'oxalate d'ammonium; les inconvénients de ce procédé sont d'abord l'emploi de l'acide fluosilicique qui doit être de préparation récente et qui introduit un nouvel élément dans la recherche, c'est-à-dire la silice.

De nombreux auteurs préfèrent éliminer le baryum sous forme de chromate (Frésenius) ⁽¹⁾, (Baubigny) ⁽²⁾, Villiers ⁽³⁾, (Caron et Raquet) ⁽⁴⁾, etc., mais les réactifs employés et le mode opératoire diffèrent pour chacun d'eux.

On peut dissoudre les carbonates dans l'acide azotique, éliminer le calcium par la méthode classique, puis précipiter le baryum par le chromate de potassium en liqueur acétique, et finalement identifier le strontium dans la liqueur par l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque.

D'autres préfèrent précipiter, dans la solution chlorhydrique des carbonates, le baryum par le chromate de potassium acétique; le strontium est alors caractérisé dans la liqueur filtrée par une solution de sulfate de calcium; quant au calcium, il est recherché sur une autre partie de la solution chlorhydrique par l'oxalate d'ammonium en milieu ammoniacal, après élimination du baryum et du strontium au moyen de l'acide sulfurique.

Enfin, on a préconisé également le procédé suivant : dans la solution des chlorures neutre ou additionnée d'acétate de soude on précipite le baryum par le bichromate de potassium acétique, dans la liqueur on recherche la strontiane par une solution de sulfate de potasse à 2,5 par litre; puis dans la nouvelle solution, débarrassée d'acide chromique, on révèle la chaux par l'acétate d'ammoniaque, le sel ammoniac et le ferrocyanure de potassium; quelques modifications ont été proposées à ce mode opératoire; elles consistent à employer la solution acétique des carbonates au lieu de la solution chlorhydrique, à précipiter le baryum par une solution de bichromate d'ammonium acétique; dans la liqueur filtrée, d'ajouter un excès d'ammoniaque et quelquefois de l'alcool à 60°-70° pour mettre en évidence le strontium, puis de terminer comme précédemment en précipitant le calcium par le ferrocyanure de potas-

(1) FRÉSÉNIUS; *Traité d'Analyse chimique*, trad. Gautier, 1905.

(2) BAUBIGNY, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XIII, 1895, p. 326; 4^e série, t. I, 1907, p. 55.

(3) VILLIERS, *Tableaux d'analyse qualitative* (1904).

(4) CARON et RAQUET, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XXXV, 1906, p. 1061.

sium en présence d'ammoniaque et de sels ammoniacaux qui se trouvent déjà dans la liqueur.

Dosage.

a. Du baryum. — Le baryum se précipite quantitativement à l'état de sulfate, à l'état de carbonate, à l'état de chromate; il peut être dosé sous l'une de ces trois formes; on préfère généralement le précipiter et le peser, en suivant les prescriptions élémentaires connues, sous forme de sulfate.

b. Du strontium. — On peut le peser sous la forme de carbonate ou sous celle de sulfate; pour que la précipitation soit totale dans le premier cas, il faut éviter qu'il existe dans la liqueur un excès de sels ammoniacaux, dans le second il faut ajouter une certaine quantité d'alcool.

c. Du calcium. — Quant au calcium, il se précipite sous forme de carbonate, d'oxalate, mais on le pèse sous la forme de sulfate, de carbonate, quelquefois d'oxyde; dans ces derniers temps on a beaucoup préconisé celle de fluorure; la meilleure précipitation est obtenue par l'oxalate d'ammoniaque en milieu neutre ou ammoniacal; la calcination complète l'amène à l'état d'oxyde; on doit le transformer en sulfate au moyen du sulfate d'ammonium ou d'après Brunck en fluorure ⁽¹⁾.

Séparation quantitative.

Pour séparer quantitativement ces trois métaux, la meilleure méthode paraît être la suivante : double précipitation par le chromate d'ammonium, le baryum est totalement éliminé (Frésenius) ⁽²⁾, à la condition qu'elle soit exécutée suivant un mode opératoire rigoureux (Skrabal, Neustadt) ⁽³⁾; puis séparation des azotates des autres métaux par l'alcool-éther.

Le mélange est pris à l'état de chlorures, on ajoute à la

⁽¹⁾ BRUNCK, *Zeits. anal. Chem.*, t. XLV, 1906, p. 77.

⁽²⁾ FRÉSÉNIUS, *Zeits. anal. Chem.*, t. XXIX, 1890, p. 20, 143, 413; t. XXXII, 1893, p. 189, 312.

⁽³⁾ SKRABAL et NEUSTADT, *Zeits. anal. Chem.*, t. XLIV, 1905, p. 742.

liqueur une solution de chromate d'ammonium à 10 pour 100 et de quelques gouttes d'acide acétique ($d = 1,065$); la précipitation est faite à chaud, on lave avec de l'eau contenant du chromate d'ammonium, puis avec de l'eau pure et chaude. Le précipité est ensuite redissous dans de l'acide nitrique étendu et chaud; on ajoute à cette nouvelle liqueur une solution d'acétate d'ammonium à 30 pour 100, puis une solution de chromate; le chromate de baryum est isolé par filtration, calciné doucement et pesé.

Dans les eaux mères on précipite le strontium et le calcium à l'état de carbonates par le carbonate d'ammonium; le précipité isolé est redissous dans l'acide nitrique; les nitrates sont séchés à $+130^{\circ}$ et traités par un mélange d'alcool et d'éther absolus; le nitrate de strontium insoluble est dosé à l'état de sulfate, le calcium dans la liqueur est ensuite précipité et pesé suivant une des méthodes connues.

TOXICOLOGIE.

Parmi les métaux alcalino-terreux le baryum seul est doué de propriétés toxiques réelles; quant au strontium ou à ses composés, ils paraissent avoir une toxicité plus faible encore que celle du calcium; suivant leur toxicité (en injections intra-veineuses) on peut ranger les métaux alcalino-terreux et alcalins dans l'ordre suivant: *baryum, potassium, magnésium, calcium, strontium, sodium*. Les intoxications constatées dans l'industrie par les combinaisons strontiques ne sont dues qu'à la petite quantité de baryum qu'elles contenaient. Le bromure de strontium en particulier a été administré sans aucun inconvénient à la dose de 3^g à 4^g répétée plusieurs fois par jour; cependant l'Académie de Médecine de Paris s'est prononcée contre son emploi pour le désulfatage des vins.

Quant au calcium, sa toxicité est également minime et si parmi les sels qu'il forme il en est beaucoup qui sont vénéneux, c'est par l'acide combiné qu'ils le sont; tel est le cas du cyanure, de l'oxalate. La chaux vive, la chaux fraîchement éteinte,

agissent surtout par leur causticité; dans tous les cas, dont quelques-uns sont suivis de mort, on constate des phlyctènes de la bouche et l'inflammation des voies digestives; de même que chez les chauffourniers et chez les maçons on constate de la pneumoconiose provoquée par l'inhalation des poussières calcaires.

Lavages de l'estomac, absorption d'huile, ingestion également d'acides tartrique, citrique en grande quantité, pour amener la neutralisation et la solution de la matière calcaire ainsi que du sirop simple, à cause de la formation et de la dissolution du saccharate de chaux, sont le traitement à indiquer dans les cas d'absorption du calcium sous la forme d'oxyde.

Pour le déceler on traite les parties du cadavre qui peuvent en contenir par l'acide azotique, le liquide est évaporé, le résidu est repris par l'alcool et ce n'est qu'après avoir chassé l'alcool qu'on pourra rechercher le calcium.

Les cas d'empoisonnement par les sels de baryum sont rares surtout en France; ils sont dus à des accidents ou à des méprises. En Angleterre, s'ils sont plus nombreux, cela est dû à ce que les *morts aux rats* et autres animaux nuisibles sont à base de carbonate ou de sulfate de baryum. Quelle est la dose toxique des sels de baryum : elle est assez mal connue, elle dépend de la solubilité du sel; le carbonate de baryum agira plus lentement que le chlorure et plus rapidement que le sulfate, puisqu'il entre facilement en dissolution par l'action des sucs digestifs stomacaux, tandis que le sulfate ne se transformera que lentement dans l'estomac et l'intestin; de plus la toxicité dépend aussi, naturellement, de l'élimination, par les vomissements, du produit toxique.

Quel est leur mode d'action? Il a été fort discuté : la coagulation du sang sous l'influence des sels de baryum et l'oblitération des capillaires pulmonaires par le sulfate de baryum résultant de la précipitation des sels solubles par les sulfates de l'économie ne paraissent pas démontrées. En plus de l'irritation intestinale, les sels solubles de baryum provoquent l'arrêt du cœur par son influence sur le pneumogastrique et le muscle cardiaque, des convulsions et des paralysies des membres in-

férieurs par son excitation des centres convulsionnants de la moelle épinière et du bulbe.

Les symptômes peuvent se résumer en nausées, vomissements, sensation de faiblesse générale, ralentissement des battements du cœur, élévation de la pression sanguine, surdité puis faiblesse de plus en plus grande et ralentissement de plus en plus marqué dans la circulation précédant la mort. Les lésions intéressent les muqueuses stomacales et intestinales, les reins et les poumons.

Dans quels organes plus spécialement s'est localisé le produit toxique ?

Les sulfates solubles qui existent dans le contenu stomacal ont, partiellement ou totalement (suivant la quantité de sel soluble de baryum ingéré), transformé les composés barytiques en sulfates ; il faudra donc distinguer le sel encore à l'état soluble de celui qui aura été transformé ; on trouvera généralement peu de sel soluble dans l'estomac ou l'intestin, mais plus particulièrement dans le foie, les reins, les poumons. Comment le rechercher ? la réponse est différente suivant que la recherche est générale ou qu'elle n'a pour but que de répondre à une question nettement posée.

Quand *la recherche est générale*, les moyens de destruction de la matière organique par un des procédés à l'acide sulfurique va avoir pour effet de transformer le tout en sulfate ; si la destruction a lieu par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse, par suite de la présence des sulfates solubles, mais encore de l'acide sulfurique formé par les combinaisons contenant du soufre, il peut y avoir transformation totale ou partielle des sels solubles de baryum en sulfate ; le sulfate reste alors sur le filtre avec les produits incomplètement détruits qu'on sépare par ce moyen.

Il faudra donc, dans l'un et l'autre cas, rechercher le baryum dans la partie liquide, et dans le résidu.

Celui-ci est, après lavage et dessiccation, calciné dans un creuset de platine ; le résidu est repris par l'acide nitrique et calciné de nouveau ; finalement il est traité par les carbonates alcalins, comme nous le verrons plus loin.

Pour *une recherche spéciale* le procédé au chlorate n'est donc pas recommandable et l'incinération donne de bons résultats. Dans ce cas il peut être intéressant de connaître séparément les quantités de sels solubles et de sels insolubles : on broie alors les matières aussi finement que possible, on les chauffe avec de l'eau distillée et le liquide est dialysé ou filtré; la liqueur obtenue est évaporée à sec, le résidu est légèrement calciné et la masse reprise par l'eau abandonne le sel soluble barytique qui est caractérisé et dosé suivant une des méthodes que nous avons indiquées précédemment; les matières qui restent de la filtration ou de la dialyse sont incinérées et dans les cendres on recherche et l'on dose le sulfate de baryum en les traitant au rouge par le mélange facilement fusible de carbonate de potassium sec (13) et carbonate de soude sec (10). La masse traitée par l'eau laisse un résidu de carbonate de baryte qui est isolé par filtration; on le dissout dans l'acide chlorhydrique et, dans cette dernière solution, on dose le baryum sous forme de sulfate.

CONCLUSIONS.

A la suite de ce rapide et trop succinct exposé, nous pensons que nous ne pouvons mieux faire que de résumer les propriétés générales sur lesquelles on s'est basé pour former avec ces trois corps simples un groupe d'une rare homogénéité.

Au fur et à mesure qu'on poursuit l'étude de ces métaux et celle de leurs combinaisons, on constate que la personnalité de ce groupement s'accuse de plus en plus et que la subdivision qu'on peut faire dans celui des métaux alcalins ne paraît guère possible pour celui-ci.

Si le calcium est le plus répandu et le plus abondant, la dissémination du baryum et celle du strontium est encore notable; tous trois se rencontrent dans la nature sous la forme de sulfate et de carbonate anhydres; le calcium s'y trouve aussi, il est vrai, sous la forme de sulfate et de phosphate. La comparaison de ces corps simples est encore assez difficile; ce qu'on en connaît indique cependant un ensemble de propriétés

identiques : la densité de chacun d'eux, leur point de fusion croissent du calcium au baryum; les réactions qu'ils fournissent avec les métaux, les métalloïdes, les corps composés sont comparables, et les propriétés physiques ou chimiques des combinaisons qui en résultent varient d'une façon continue d'un métal à l'autre; on le constate pour les combinaisons les mieux connues et les plus étudiées; c'est ce qui arrive pour les chaleurs de formation ou de dissolution de leurs composés. De plus, fait assez curieux « alors que tous les métaux ont un poids moléculaire égal au poids atomique ordinairement adopté, les métaux alcalino-terreux donnent une valeur moitié moindre » (1).

Il existe pour leurs combinaisons binaires : hydrures, fluorures, chlorures, bromures, iodures, oxydes, sulfures, azotures, phosphures, arséniures, borures, carbures, non seulement la plus complète analogie de composition, mais, dans leurs propriétés, la même variation continue que celle que nous venons d'indiquer pour les corps simples. Cependant la caractéristique de chaque métal s'accuse davantage dans les combinaisons ternaires, mais là encore l'isomorphisme des composés semblables les lie l'un à l'autre : les sulfates naturels ou artificiels; les carbonates ne sont-ils pas isomorphes?

De plus, si la solubilité de leurs sels est différente, elle varie d'une façon continue; ici elle décroît au fur et à mesure que le poids atomique du corps simple augmente; si quelques sels hydratés possèdent des compositions différentes, leur nombre en est très restreint; la statistique faite par Kastle indique en effet que, sur 149 sels minéraux ou organiques de ces métaux, 28 seulement sont dans ce cas.

Il est vrai que le baryum possède des propriétés particulières qui rapprochent ce corps simple des métaux alcalins : il forme assez facilement un bioxyde anhydre, un protoxyde hydraté assez soluble dans l'eau, un azotate anhydre, un carbonate presque indécomposable par la chaleur; il donne des sels vénéneux. De Forcrand (1), en se basant sur des données thermochimiques : chaleur de dissolution du métal, chaleur

(1) DE FORCRAND, *Ann. Chim. Phys.*, 8^e série, t. IX, 1906, p. 139 et 241.

de formation et chaleur de dissolution de l'oxyde anhydre, etc., place le lithium non pas comme métal de transition entre les métaux alcalins et les métaux alcalino-terreux, mais entre le calcium et le strontium, « comme s'il s'agissait d'un métal alcalino-terreux de poids atomique intermédiaire »; d'autre part, Lebeau ⁽¹⁾ a démontré que, sous l'action de la chaleur et du vide le carbonate double de calcium et de lithium se dissocie; quand la dissociation est totale, « les produits restants sont cristallisés et constituent des mélanges isomorphes de chaux et de lithine dont la composition est variable avec la température et la durée de la chauffe ». Sans vouloir faire du lithium un métal alcalino-terreux, il était bon de rappeler ces expériences qui indiquent tout au moins à côté de quel groupement métallique peut se placer celui dont nous nous occupons.

Le calcium possède lui aussi des propriétés qui l'éloignent du baryum et le rapprochent du magnésium : c'est la moins grande stabilité de son bioxyde, la faible solubilité de son protoxyde, la facile formation d'un sulfate hydraté, la facile décomposition de son carbonate sous l'influence de la chaleur, la solubilité de son chlorure dans l'alcool. Cet ensemble de faits ne constitue-t-il pas ce qui caractérise ce qu'on appelle *une série*? Ces dernières divergences ne conviennent-elles précisément pas à un premier et à un dernier terme d'un groupement qui a la chance de posséder dans le strontium le terme moyen dont les propriétés, toujours intermédiaires entre celles des deux autres corps, établissent le lien indispensable de la continuité!

En plus des considérations d'ordre théorique que nous venons d'indiquer, il est bon de montrer aussi comment l'industrie, pour répondre aux exigences toujours croissantes du progrès, a su profiter des enseignements de la Science pure et produire en grandes quantités des produits dont un grand nombre sont entrés tout de suite dans la pratique et dont les usages seront de plus en plus nombreux.

(¹) P. LEBEAU, *Bul. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XXXIII, 1905, p. 412.

Si les métaux alcalino-terreux, de même que leurs hydrures ou leurs alliages, ont reçu jusqu'ici peu d'applications, ceci tient à ce que leur préparation industrielle est encore naissante.

Le fluorure de calcium est employé comme fondant en métallurgie et dans la fabrication du verre opale; celui de strontium a été préconisé pour la purification des jus sucrés; les applications du *chlorure de chaux* sont très nombreuses, c'est encore le produit transporteur de chlore utilisé à cause de son pouvoir oxydant et décolorant : comme désinfectant, dans le blanchiment des textiles, dans de nombreuses préparations d'autres substances.

Les oxydes anhydres ou hydratés de ces métaux servent seuls ou mélangés; celui de calcium est la base des mortiers et des ciments; celui de strontium, à cause de la facilité avec laquelle il donne du saccharate distronique insoluble à l'ébullition, est employé à l'extraction du sucre des mélasses; celui de baryum sert à la préparation de l'oxygène et à l'épilage des peaux pour la tannerie; son bioxyde anhydre ou hydraté est utilisé dans le blanchiment de la soie et du coton; c'est la matière première de la préparation de l'eau oxygénée.

Les monosulfures sont peu employés, si ce n'est celui de calcium qui sert à combattre quelques maladies de la vigne; parmi les sulfites, celui de calcium, à cause de ses propriétés antiseptiques, sert en brasserie.

Est-il bien utile de rappeler les applications du plâtre dans la construction; celles du blanc fixe (sulfate de baryum précipité) dans la peinture ou dans la fabrication du papier glacé? Il faut remarquer que les hydrures, azotures, phosphures, arséniures de ces métaux dégagent sous l'action de l'eau : de l'hydrogène, de l'ammoniac, du phosphore d'hydrogène gazeux, de l'arséniure d'hydrogène gazeux, et qu'il serait à souhaiter qu'on ait à sa disposition une préparation industrielle de l'azoture d'un de ces métaux.

Les phosphates et surtout les superphosphates calciques sont d'un emploi constant en agriculture, et la fabrication du verre utilise en grande quantité les silicates calciques.

L'application la plus importante du carbure de calcium est jusqu'alors la préparation industrielle de l'acétylène, qui sert soit à l'éclairage à cause de son pouvoir éclairant, au fur et à mesure de sa production ou après dissolution dans l'acétone; soit au chauffage pour la production des hautes températures (chalumeau pour la soudure autogène); soit à la fabrication d'un noir dit *noir d'acétylène* d'une pureté incomparable, soit à celle de produits chimiques; le carbure de calcium est également utilisé comme réducteur en métallurgie et pour la fabrication de la cyanamide calcique.

Enfin la thérapeutique emploie quelques-unes de ces combinaisons, et la pyrotechnie met à profit les différentes colorations que les composés de ces métaux communiquent aux flammes.

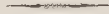


TABLE DES MATIÈRES.

	Pages
INTRODUCTION	I
ÉTAT NATUREL.....	4
HISTORIQUE.....	6
MÉTAUX.....	15
Préparation du baryum.....	15
Préparation du strontium.....	16
Préparation du calcium.....	17
Propriétés.....	19
<i>Combinaisons avec l'hydrogène.....</i>	<i>25</i>
<i>Combinaisons avec le fluor.....</i>	<i>27</i>
<i>Combinaisons avec le chlore.....</i>	<i>31</i>
Chlorures.....	31
Fluochlorures.....	37
<i>Combinaisons avec le brome.....</i>	<i>38</i>
Bromures.....	33
Fluobromures.....	40
Chlorobromure.....	41
<i>Combinaisons avec l'iode.....</i>	<i>41</i>
Iodures.....	41
Fluiodures.....	43
<i>Combinaisons avec l'oxygène.....</i>	<i>44</i>
Protoxydes.....	44
Anhydres.....	44

	Pages
Hydratés.....	46
Mortiers.....	49
Bioxydes.....	52
Oxychlorures.....	54
Hypochlorures.....	55
Chlorates.....	58
Perchlorates.....	59
Oxybromures.....	60
Bromates.....	60
Oxyiodures.....	61
Iodates.....	61
<i>Combinaisons avec le soufre.....</i>	<i>62</i>
Monosulfures.....	62
Sulphhydrates de sulfures.....	65
Polysulfures.....	65
Oxysulfures.....	65
Sulfites.....	66
Série thionique.....	67
Sulfates.....	68
Pyrosulfates.....	72
Persulfates.....	72
<i>Combinaisons avec le sélénium.....</i>	<i>73</i>
Sélénures.....	73
Sélénites.....	73
Séléniates.....	74
<i>Combinaisons avec le tellure.....</i>	<i>74</i>
<i>Combinaisons avec l'azote.....</i>	<i>75</i>
Azotures.....	75
Azothhydrates.....	77
Amidures.....	77
Métaux-ammoniums.....	78
Hypoazotites.....	79
Azotites.....	80
Azotates.....	80
<i>Combinaisons avec le phosphore.....</i>	<i>82</i>
Phosphures.....	82
Hypophosphites.....	83
Phosphites.....	84
Hypophosphates.....	84
Orthophosphates.....	85

TABLE DES MATIÈRES.

149

	Pages
Pyrophosphates.....	91
Métaphosphates.....	92
<i>Combinaisons avec l'arsenic</i>	92
Arséniures.....	92
Arsénites.....	93
Arséniates.....	94
<i>Combinaisons avec l'antimoine</i>	96
Antimoniures.....	96
Antimoniates.....	96
<i>Combinaisons avec le bismuth</i>	97
<i>Combinaisons avec le vanadium</i>	97
Vanadates.....	97
<i>Combinaisons avec le bore</i>	98
Borures.....	98
Borates.....	99
Perborates.....	101
<i>Combinaisons avec le carbone</i>	101
Carbures.....	101
Métaux-carbonyles.....	107
Carbonates.....	107
Cyanures (oxy et sulfo).....	111
<i>Combinaisons avec le silicium</i>	112
Siliciures.....	112
Silicates.....	113
Fluosilicates.....	114
<i>Combinaisons avec le titane</i>	115
<i>Combinaisons avec le zirconium</i>	116
<i>Combinaisons avec l'étain</i>	117
Alliages.....	117
Stannates.....	117
<i>Combinaisons avec le sodium</i>	118
<i>Combinaisons avec le lithium</i>	118
<i>Combinaisons avec le magnésium</i>	119

	Pages
<i>Combinaisons avec le zinc</i>	119
Alliages.....	119
Zincates.....	119
<i>Combinaisons avec le cadmium</i>	120
<i>Combinaisons avec l'aluminium</i>	120
Alliages.....	120
Aluminates.....	121
<i>Combinaisons avec le cobalt</i>	122
<i>Combinaisons avec le nickel</i>	122
<i>Combinaisons avec le fer</i>	123
Alliages.....	123
Ferrites.....	123
<i>Combinaisons avec le manganèse</i>	124
Manganates.....	125
Permanganates.....	125
<i>Combinaisons avec le chrome</i>	126
Chromites.....	126
Chromates.....	127
<i>Combinaisons avec le molybdène</i>	127
<i>Combinaisons avec le tungstène</i>	128
<i>Combinaisons avec l'uranium</i>	128
<i>Combinaisons avec le platine</i>	129
<i>Combinaisons avec le sélénium</i>	129
<i>Combinaisons avec l'antimoine</i>	130
<i>Combinaisons avec l'argent</i>	132
ANALYSE.....	132
TINTEUR.....	138
CONCLUSIONS.....	141

42792. PARIS, IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,

55, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS.
